Wärme- und Stofftransport in Polytetrafluoräthylen-Schichten bei der Ablationskühlung

Bernhard Holzknecht

1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546503_0023

Wärme- und Stofftransport in Polytetrafluoräthylen-Schichten bei der Ablationskühlung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
– genehmigt von der Abteilung für Maschinenbau –
der Ruhr-Universität Bochum

von

Dipl.-Ing. Bernhard Holzknecht

aus Hamburg

Bochum 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: o. Prof. Dr.-Ing. K. Stephan
Korreferent: o. Prof. Dr.-Ing. K. Gersten
Eingereicht: 28. Mai 1975
Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1975

Die vorliegende Untersuchung entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Prof. Dr.-Ing. K. Stephan am Institut für Thermo- und Fluiddynamik der Ruhr-Universität Bochum.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Stephan, der die Arbeit anregte und ermöglichte, danke ich für die großzügige Förderung der Arbeit und die stets entgegengebrachte Aufmerksamkeit und Unterstützung, mit der er zum Gelingen der Dissertation beitrug.

Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Gersten danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Meine Kollegen haben mich in zahlreichen Gesprächen durch wertvolle Anregungen unterstützt, wofür ich ihnen ebenfalls an dieser Stelle danken möchte.

Bochum, im August 1975

B. Stöhrhuff

Inhalt

Verwendete Bezeichnungen 3

1. Einleitung 7

2. Eigenschaften von Polytetrafluoräthylen (PTFE) 9

2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften 9
2.2 Die Depolymerisation 10
2.2.1 Der Mechanismus der Depolymerisation 10
2.2.2 Kinetische Daten der Depolymerisation 13
2.2.3 Pyrolyse in Atmosphären verschiedener Gase 15
2.2.4 Depolymerisationsprodukte 16
2.2.5 Pyrolyse dicker Proben 18
2.2.6 Die Depolymerisationsenthalpie 19
2.3 Stoffwerte 21

3. Bisherige Arbeiten 25

4. Modell für die Ablation einer PTFE-Schicht 29

4.1 Instationäre Ablation 29
4.1.1 Die Depolymerisation 31
4.1.2 Die Bilanzgleichungen 33
4.2 Der quasistationäre Grenzfall 40

5. Numerische Lösung 46

6. Vergleich mit Messungen und bisherigen Rechnungen 49

6.1 Messungen der quasistationären Ablation 49
6.2 Bisherige Rechnungen der quasistationären Ablation 55
6.3 Messungen der instationären Ablation 58

7. Verhalten von PTFE-Ablationsschichten unter verschiedenen Bedingungen 64

7.1 Der Einfluß der temperaturabhängigen Dichte und der Reaktionsordnung 64

7.2 Untersuchungen der instationären Ablation 65

7.3 Der quasistationäre Grenzfall 77

7.4 Quasistationäre Berechnung instationärer Vorgänge 81

7.5 Kopplung der quasistationären Berechnung mit einer Grenzschichtrechnung 83

8. Beispiel: Ablationsschutz eines Wiedereintrittskörpers 86

9. Zusammenfassung 90

10. Literaturverzeichnis 92

11. Anhang 98

11.1 Nebenrechnungen 98

11.2 Stoffwerte und kinetische Daten für PTFE 101

Verwendete Bezeichnungen

a	$\frac{\lambda}{\rho c}$ Temperaturleitfähigkeit
b	$\sqrt{\lambda \rho c}$ Eindringzahl
B	$\frac{\dot{m}(h_s - h_w)}{q_o}$ Einblasparameter
Bi	$\frac{k' x_o}{\lambda_{1\eta}}$ Biot-Zahl
c	ρ_p / ρ_2 Massenanteil des Polymers
c_{gr}	Grenzwert des Massenanteils an der Oberfläche, Gl.(4.1)
c	spezifische Wärmekapazität
C_{ws}	$\int_{\delta_{ws}} \rho_{ws} c_{ws} \, dx$ Wärmekapazität des Trägerbleches je Flächeneinheit
d	Rohrinnendurchmesser
Da	$\frac{k_o x_o^2}{a_{1\eta}}$ Damköhler-Zahl, siehe x_o
E_A	Aktivierungsenergie
E^*	$\frac{E_A}{R(T_\eta - T_k)}$ Arrhenius-Exponent
H	$\frac{\Delta h_D}{c_{1\eta}(T_\eta - T_k)}$ dimensionslose Reaktionsenthalpie
h	Enthalpie
h_η	Schmelzenthalpie
k_o	Frequenzfaktor
k'	Wärmedurchgangskoeffizient
Le	D/a Lewis-Zahl
$\dot{m}$	Ablationsrate (ablatierende Massenstromdichte)
Nu	$\frac{\alpha d}{\lambda}$ Nußelt-Zahl
P	Polymermolekül

Ph	$\frac{h_\eta}{c_{1\eta}(T_\eta - T_k)}$ Phasenübergangszahl
Pr	ν/a Prandtl-Zahl
Q	$\frac{q_\xi \, x_o}{\lambda_{1\eta}(T_\eta - T_k)}$ dimensionsloser Wärmestrom
q_{ok}	Wärmestrom an eine kalte, nicht ablatierende Wand (Kalorimeter)
q_o	Wärmestrom an eine nicht ablatierende Wand gleicher Temperatur wie die ablatierende
q_ξ	Wärmestrom an der Oberfläche der Ablationsschicht
R	universelle Gaskonstante; Teil einer Polymerkette
R_m	Teil einer Polymerkette mit m CF_2-Einheiten
R_N	Nasenradius
Re	$\frac{ud}{\nu}$ Reynolds-Zahl
Sp	$\frac{c_{ws}}{\rho_{1\eta} \, c_{1\eta} \, x_o}$ Kennzahl in der Randbedingung (6.4)
T	Temperatur
T_η	Schmelztemperatur
t	Zeit
u	Strömungsgeschwindigkeit; mittlere Geschwindigkeit der Rohrströmung
v	Ablationsgeschwindigkeit
w	Geschwindigkeit infolge thermischer Ausdehnung
W	$\frac{x_o \, w}{a_{1\eta}}$ dimensionslose Geschwindigkeit, siehe x_o
x	Ortskoordinate
x_o	Ausgangsschichtdicke, bei quasistationärer Ablation als $\frac{\lambda_{1\eta}(T_\eta - T_k)}{q_\xi}$ gewählt
y_o	$(x-\zeta)/(\eta-\zeta)$ transformierte Ortsvariable
y_1	x/η transformierte Ortsvariable

y_2 $(x-\eta)/(\xi-\eta)$ transformierte Ortsvariable

α Wärmeübergangskoeffizient

δ_{ws} Dicke des Trägerbleches

Δh_D Depolymerisationsenthalpie

Δy Ortsschrittweite

$\Delta\tau$ Zeitschrittweite

ζ Eindringgrenze, Definition: Gl.(4.37)

ζ^* ζ/x_o dimensionslose Eindringgrenze, siehe x_o

η Ortskoordinate der Phasengrenze (Schmelzpunkt)

η^* η/x_o dimensionslose Ortskoordinate der Phasengrenze, siehe x_o

θ $(T-T_k)/(T_\eta-T_k)$ dimensionslose Temperatur

θ_k^* $T_k/(T_\eta-T_k)$ dimensionslose Kühltemperatur

λ Wärmeleitfähigkeit

Λ $\lambda/\lambda_{1\eta}$ Leitfähigkeitsfunktion

ν kinematische Zähigkeit

ξ Ortskoordinate der Oberfläche

ξ^* ξ/x_o dimensionslose Ortskoordinate der Oberfläche, siehe x_o

ρ Dichte des unzersetzten Materials

ρ_P Partialdichte des Polymers während der Depolymerisation

P $\rho/\rho_{1\eta}$ Dichtefunktion

τ dimensionslose Zeit bei

instationärer Ablation: $\dfrac{a_{1\eta}\, t}{x_o^{\,2}}$

quasistationärer Ablation: $\dfrac{q_\xi^{\,2}\, t}{b_{1\eta}^{\,2}\,(T_\eta-T_k)^2}$

Ω $c/c_{1\eta}$ Kapazitätsfunktion

Indizes:

k	Kühlmittel, Ausgangszustand
s	Staupunkt
w	an der Oberfläche der Ablationsschicht
ws	Trägerblech, das als Wärmespeicher angenommen wird
η	Phasengrenze
ξ	Oberfläche
1	Schicht 1 (kristallin); vor dem Verdichtungsstoß
2	Schicht 2 (amorph);nach dem Verdichtungsstoß
1η	in der Schicht 1 an der Phasengrenze
2η	in der Schicht 2 an der Phasengrenze
2ξ	in der Schicht 2 an der Oberfläche

1. Einleitung

Die Ablationskühlung wird überall dort technisch angewendet, wo es darum geht, Bauteile gegen große Wärmeströme zu schützen und die Werkstofftemperaturen zu begrenzen. Das geschieht durch Aufbringen von Ablationsschichten, die während des Prozesses durch Wärmezufuhr abgetragen werden. Ablationsschichten werden in der Raumfahrt als sogenannte Hitzeschilde von Wiedereintrittskörpern in die Erdatmosphäre und für die Auskleidung von Raketendüsen, im Chemieingenieurwesen in Reaktoren und an anderen Bauteilen verwendet. Je nach der Art des als Ablator verwendeten Werkstoffs geht das ursprünglich feste Material der Ablationsschicht durch unterschiedliche Mechanismen wie Sublimation, Schmelzablation, Pyrolyse oder heterogene Reaktion mit einem anströmenden Gas in eine andere Phase oder einen anderen Stoff über. Dabei wird Wärme absorbiert und mit den entstehenden flüssigen oder gasförmigen Ablationsprodukten an die Umgebung abgeführt.

Die Ablationsschicht wird im allgemeinen durch Konvektion oder Strahlung aus einem anströmenden Gas beheizt. Durch das Ausblasen der gasförmigen Ablationsprodukte in die Strömung kommt es zu einer Verdickung der Grenzschicht und dadurch zu einer Verminderung des konvektiv an die Oberfläche übertragenen Wärmestromes. Die wärmedämmende Wirkung einer Ablationsschicht wird also durch zwei unterschiedliche und auch örtlich getrennte Vorgänge erreicht: durch die Wärmeabsorption bei einer Phasenumwandlung oder Reaktion innerhalb der Ablationsschicht und durch die Grenzschichtverdickung beim Ausblasen der Ablationsprodukte in die Anströmung.

Zur Berechnung des Wärme- und Stofftransportes in der Ablationsschicht teilt man die als Ablatoren verwendeten Werkstoffe in Gruppen ein, die Werkstoffe mit gleichen Ablationsmechanismen umfassen, und stellt spezielle Modelle auf. Ein als Ablator gut geeigneter Werkstoff ist Polytetrafluoräthylen (PTFE), bekannt unter dem Warenzeichen Teflon der Firma DuPont. PTFE wird während des Ablationsprozesses durch Pyrolyse zersetzt und geht ohne Bildung einer festen Schlacke in gasförmige Produkte über.

Für die instationäre, eindimensionale Ablation einer PTFE-Schicht wird in dieser Arbeit ein Modell entwickelt und mit Meßwerten aus Ablationsversuchen im Plasmakanal verglichen. Das Modell beschreibt den Wärme- und Stofftransport innerhalb der Ablationsschicht. Die Strömung wird dabei nicht betrachtet, sondern ausgeklammert durch die Vorgabe eines als bekannt angenommenen Wärmestromes an der Oberfläche.

2. Eigenschaften von Polytetrafluoräthylen

2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

PTFE liegt bei Raumtemperatur in milchig weißer, teilweise kristalliner Form vor. Die Polymerketten sind linear und unverzweigt. Das zeigen die hohe Kristallinität (bis zu 80 %), die Möglichkeit, PTFE durch Kaltziehen auszurichten, und die scharf begrenzten Umwandlungspunkte [1 bis 3]. Bei Raumtemperatur gibt es zwei Umwandlungspunkte. Während unter 20° C die CF_2-Gruppen in einer Äthylen-Konfiguration zu einer Kette angeordnet sind, die nach 13 CF_2-Gruppen um 180° gedreht wird, bewirkt die Kristallumwandlung bei 20° C nach 15 CF_2-Gruppen eine Drehung der Kette um 180°. Die zweite Umwandlung findet bei 30° C statt. Die Umwandlungsenthalpien sind bei beiden Kristallumwandlungen verschwindend klein. Die Druckabhängigkeit dieser Umwandlungen und die Volumenänderung dabei wurden in [4] und [5] untersucht.

Bei 327° C wandelt sich die weiße, kristalline Erscheinungsform um in eine glasige, amorphe Form. Dabei wird eine Umwandlungsenthalpie von 14 cal/g absorbiert. Während Hanford und Joyce [1] einen scharfen Übergang bei 327° C anhand von Messungen der Kristallinität mit Röntgenstrahlen und Messungen der Lichtdurchlässigkeit mit einer Photozelle feststellten, haben Douglas und Harman [6] bei der Messung der spezifischen Wärmekapazität einen Übergang in einem Temperaturbereich unter 325° C beobachtet. Diese Übergangstemperatur wird meist als Temperatur des Schmelzpunktes bezeichnet. Der Schmelzvorgang ist reversibel. Es handelt sich jedoch nicht um einen Schmelzvorgang im üblichen Sinne, da das amorphe PTFE nicht flüssig ist, sondern eine sehr hohe Viskosität besitzt. Aufgebrachte Spannungen bewirken zwar elastische Verformungen, jedoch sehr langsame plastische Deformationen. Bei Vergrößerung der Spannungen bricht das Material [1]. Eine geringe Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes wurde von McGeer et al. [7] festgestellt.

Die Stärke der Kohlenstoff-Fluor-Bindung sowie die nahezu völlige Abschirmung der Kohlenstoffketten durch Fluoratome führen

zu einer universellen Chemikalienresistenz von PTFE. Unter 300° C wird es von keiner Verbindung gelöst. Alkalimetalle greifen PTFE in geschmolzener oder gelöster Form an. Bei höheren Temperaturen erfolgt auch eine Reaktion mit Halogenen und Alkaliverbindungen.

2.2 Die Depolymerisation

Wird PTFE über 350° C bis 400° C erhitzt, so kommt es zu einer Pyrolyse. Das Polymer geht dabei ohne Bildung einer Schlacke oder eines flüssigen Stoffes in gasförmige Produkte über, zum überwiegenden Teil in das Monomer Tetrafluoräthylen. Häufig wird dieser Vorgang als Sublimation bezeichnet. Es handelt sich jedoch nicht um einen Phasenübergang bei einer festen Temperatur, sondern um eine chemische Reaktion, nämlich die Depolymerisation der Polymerketten. Die Depolymerisation von PTFE hat verglichen mit anderen Kunststoffen einen überschaubaren Ablauf. Sie ist deshalb in den vergangenen Jahrzehnten in zahlreichen Arbeiten untersucht worden und daher auch in ihren Teilreaktionen bekannt.

2.2.1 Der Mechanismus der Depolymerisation

Der Grund für den zu anderen Polymeren vergleichsweise einfachen Mechanismus der Depolymerisation ist der homogene und unverzweigte Kettenaufbau. Es sind drei Teilreaktionen zu unterscheiden: die Initialreaktion, die durch Aufbrechen der Polymerkette Radikale erzeugt, die Stammreaktion, die durch Abspalten von Monomermolekülen die Ketten der Radikalen abbaut, und schließlich die Abbruchsreaktion, die die freien Valenzen vernichtet.

Madorsky et al. [8] vermuteten, daß die Initialreaktion durch Abspalten von Molekülgruppen an den Kettenenden abläuft (terminal initiation)

$$P \rightarrow R - CF_2 - CF_2 - CF_2\cdot + R_m - CF_2\cdot$$

$$m = 1 \text{ oder } 2$$

oder durch Bruch einer Kohlenstoffbindung infolge thermischer Energie in der Mitte der Kette (random initiation)

$$P \rightarrow R - CF_2 - CF_2 - CF_2\cdot + R - CF_2\cdot \qquad (2.1)$$

Dabei bedeuten P ein Polymermolekül, R einen Teil einer Polymerkette und R_m einen Teil mit m CF_2-Einheiten. Während in früheren Arbeiten, wie denen von Wall und Michaelson [9] und von Siegle und Muus [10], die Initialreaktion am Kettenende für zutreffend gehalten wurde, sind sich alle Autoren in neueren Arbeiten [11 bis 15] darüber einig, daß es sich bei der Initialreaktion um einen Bruch der Kette an beliebiger Stelle handelt nach Reaktion (2.1). Da der Bruch von Kohlenstoffbindungen durch thermische Energie bei langen Molekülen häufiger ist als bei kurzen, nimmt die mittlere Kettenlänge mit fortschreitender Reaktion ab [8]. Das wird durch Viskositätsmessungen von Siegle und Muus [10] bestätigt, die über eine starke Abnahme der Viskosität im Verlauf der Depolymerisationsreaktion berichten. Unter der Voraussetzung, daß der gleiche Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekülmasse gilt wie bei Polyäthylen, haben die Molekülmasse und damit auch die mittlere Kettenlänge auf den dreißigsten Teil ihres Ausgangswertes abgenommen bei Depolymerisation von 60% der Ausgangsmasse. Für die Reaktion (2.1) spricht ebenfalls die Beobachtung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Molekülmasse ist [12, 15].

In der Stammreaktion (depropagation)

$$R - CF_2 - CF_2 - CF_2\cdot \rightarrow R - CF_2\cdot + CF_2 = CF_2 \qquad (2.2)$$

werden die Polymerketten fortlaufend abgebaut durch Abspaltung des Monomers Tetrafluoräthylen. Errede [16] vermutet aus Berechnungen der Bindungsenergien, daß es erst zu einer Abspaltung von CF_2- Radikalen kommt, die unmittelbar zu C_2F_4 kombinieren.

Für die Abbruchsreaktion (termination) werden drei Reaktionstypen genannt: die direkte Verdampfung von Radikalen [9, 11]

$R_m - CF_2\cdot \rightarrow$ Verdampfung

$m \approx 70$

die Disproportionationsreaktion [13, 14]

$$R\text{-}CF_2\text{-}CF_2\cdot + R\text{-}CF_2\text{-}CF_2\cdot \rightarrow R\text{-}CF_2\text{-}CF_3 + R\text{-}CF = CF_2$$

und die Radikalkombination [9 bis 12, 15]

$$R - CF_2\cdot + R - CF_2\cdot \rightarrow P \quad . \qquad (2.3)$$

Nach Florin et al. [15] läßt die beobachtete Änderung der Molekülmasse auf fast ausschließlichen Abbruch durch Radikalkombination schließen.

Der in neueren Arbeiten angegebene Reaktionsmechanismus läuft also in den Teilreaktionen (2.1) bis (2.3) ab:

1. Initialreaktion durch Bruch einer Kohlenstoffbindung an beliebiger Stelle, dabei Bildung zweier Radikaler
2. Stammreaktion durch Abspaltung von Monomermolekülen
3. Abbruchsreaktion durch Kombination zweier Radikaler.

Dieser Mechanismus berücksichtigt folgende Beobachtungen bei Pyrolyseexperimenten [12]:

1. Die Reaktion ist 1. Ordnung.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Ausgangsmolekülmasse.
3. Es wird fast ausschließlich Monomer gebildet.
4. Die Molekülmasse nimmt während der Pyrolyse ab.
5. Der Frequenzfaktor von der Größenordnung $10^{19}\ s^{-1}$ ist relativ groß.

Um die Depolymerisationskinetik näher zu untersuchen, wurden besondere Methoden entwickelt [17]: es wurde (a) die Polymeri-

sation in Anwesenheit von Fluorkohlenstoffkatalysatoren oder photochemisch durchgeführt, um labile Molekülgruppen für die Initialreaktion zu bestimmen; es wurden (b) fremde Einheiten in die Molekülkette eingebaut, um den Radikalentransport bei der Stammreaktion zu beschleunigen; schließlich wurden (c) fremde Moleküle in das Polymer eingefügt. Keine dieser Maßnahmen hat die Depolymerisationsgeschwindigkeit beeinflußt. Die Untersuchung der Depolymerisation durch γ-Strahlung wird in [15] beschrieben.

2.2.2 Kinetische Daten der Depolymerisation

Eine Zusammenstellung der kinetischen Daten aus Messungen verschiedener Autoren gibt Tabelle 2.1 [24]. Der Temperaturbereich der Messungen liegt zwischen 360° C und 610° C. Kinetische Daten für Teilreaktionen haben Friedman [12] und Florin et al. [15] berechnet.

Die meisten Autoren geben an, daß die Reaktion in inerter Atmosphäre erster Ordnung ist. Wall und Michaelsen [9] kommen aufgrund der Messungen von Madorsky et al. [8] zu dem Ergebnis, daß die Reaktion unter 480° C nullter Ordnung und über 510° C erster Ordnung ist. Madorsky und Straus [26] führten später weitere Messungen unter 480° C durch und bestätigten dabei ihre Folgerung aus den ersten Messungen [8], daß die Reaktion erster Ordnung ist. Die Ergebnisse der TGA-Messungen von Doyle [18] haben Carroll und Manche [25] noch einmal ausgewertet. Demnach gibt es drei Bereiche: im ersten (Gewichtsverlust 0 bis 5 %) ist die Reaktion nullter Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 84,5 kcal/mol; im zweiten (5 bis 50 % Gewichtsverlust) ist sie ebenfalls nullter Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 45,7 kcal/mol; danach geht im dritten Bereich die Aktivierungsenergie gegen Null. Eine Untersuchung der Meßergebnisse von Madorsky et al. [8] zeigte ebenfalls, daß die Aktivierungsenergie mit fortschreitender Depolymerisation abnimmt, zuerst langsam, dann rascher, und zwar beträgt sie bei 10 % Gewichtsabnahme der Probe 81 kcal/mol und bei 80 % Gewichtsabnahme 46 kcal/mol. Nach einer Untersuchung [24] der Messungen [19, 20] nimmt die Aktivierungsenergie bei 80 % Gewichtsverlust von 76 kcal/mol auf

Tabelle 2.1: Kinetische Daten der PTFE-Depolymerisation

Methode	Atmosphäre	Temperaturbereich, °C	Reaktionsordnung n	Aktivierungsenergie kcal/mol	Frequenzfaktor, s^{-1}	Literaturverz.	Bemerkung
otherme Wägung und Druckmessung	Vakuum	480-510 Wägung 420-510 Druckm.	1	80,5	$4,7 \cdot 10^{18}$	[8]	
otherme gung	Vakuum	360-510	1	83	$3 \cdot 10^{19}$	[10,13]	
	Vakuum	360-513	1	$81,4 \pm 0,9$	$9,4^{+7,4}_{-4,2} \cdot 10^{18}$	[12]	Auswertung von [8] und[10]
A*)	N_2	520-610	1	66-68		[18]	Temp.steuerung 3°C/min
	N_2	520-610	0	84,5 bei 0-5% Gewichtsverl. 45,7 bei 5-50%		[25]	Auswertung von [18]
A	Vakuum	450-550	1	75±4		[21]	Temp.steuerung 0,3°C/min
A und isoerme Wägung	Vakuum	470-530	1	72±2,5		[22]	Temp.steuerung 3 bzw. 6°C/min
otherme gung	Vakuum	480-510	1	76	10^{19}	[19]	
otherme gung	O_2	470-490	≈0	79	10^{20}	[20]	
otherme uckmessung	Vakuum	480-580	1 (anfänglich)	78	$6,3 \cdot 10^{19}$	[23]	Geschlossenes System, Dimerisation von Monomer möglich
otherme uckmessung	Vakuum	bis 600	1 (bis zu 75% Depolymerisation)	74	$2,8 \cdot 10^{18}$	[14]	Wie [23], aber in Calziumfluorid beschichtetem Gefäß

*) Thermogravimetrische Analyse

63 kcal/mol ab. Die Unterschiede in den in Tabelle 2.1 aufgeführten Aktivierungsenergien (Mittelwerte) sind auf unterschiedliche Proben und Methoden der Auswertung zurückzuführen. Das arithmetische Mittel der angegebenen Werte beträgt für die Aktivierungsenergie 75,6 ± 5,7 kcal/mol und für den Frequenzfaktor $3{,}1 \cdot 10^{19} \pm 3{,}7 \cdot 10^{19}$ 1/s.

2.2.3 Pyrolyse in Atmosphären verschiedener Gase

Madorsky et al. [8] haben bei der Pyrolyse in Luft bei 400° C, 425° C und 450° C die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wie bei der Pyrolyse im Vakuum, bei 470° C war sie geringfügig größer. Diese Beobachtung wurde bestätigt durch spätere Arbeiten [19, 20, 27], in denen ähnliche Gewichtsverluste der Probe bei 350° C im Vakuum und in einer O_2-Atmosphäre bei 300 Torr gemessen wurden. Im Gegensatz zum Verhalten im Vakuum schien jedoch in der O_2-Atmosphäre die Aktivierungsenergie mit fortschreitender Reaktion zuzunehmen.

Settlage und Siegle[28] verglichen die Depolymerisationsgeschwindigkeit 200 mg schwerer Proben bei 565° C in O_2, Luft und N_2. Die Unterschiede waren erheblich; während in O_2 die Probe nach 10 min vollständig depolymerisiert war, war sie es in einer N_2-Atmosphäre nach einer Stunde noch nicht einmal zu 50%. In erster Näherung war die Depolymerisationsgeschwindigkeit dem O_2-Anteil der Atmosphäre proportional. Dafür geben die Autoren zwei Gründe an: zum ersten ist die Reaktion in N_2 wegen der Größe der Probe (200 mg) kontrolliert durch die Diffusion des Monomers an die Oberfläche, ein Zeichen dafür ist die konstante Reaktionsgeschwindigkeit; zum zweiten wird die Reaktion in einer O_2-Atmosphäre beschleunigt durch den exothermen Verlauf einer weiteren Reaktion zwischen Monomergas und in die Probe eindiffundiertem O_2. Beides gilt nur für dicke Proben. Dementsprechend stellten Siegle und Muus[10] bei der Pyrolyse von PTFE-Filmen keinen Unterschied bei einer O_2-Atmosphäre und Vakuum fest.

Michaelsen und Wall [9, 11] führten Pyrolyseversuche in Atmosphären einer großen Anzahl verschiedener Gase durch. Sie stellten eine katalytische Wirkung einiger Gase (H_2O, O_2, NO u.a.) auf die Depolymerisation fest, andere Gase wirkten als Inhibitoren (H_2 u.a.),

eine dritte Gruppe (z.B. N_2) verhielt sich neutral. Nach ihrer Meinung reagieren die katalytisch wirkenden Gasatome mit der Polymerkette und erzeugen Radikale, während sich die Inhibitoren mit einem Polymerradikal verbinden und dadurch eine Abbruchsreaktion zustande kommt.

2.2.4 Depolymerisationsprodukte

Bei der Pyrolyse einer PTFE-Probe im Vakuum besteht das gasförmige Produkt fast ausschließlich aus dem Monomer C_2F_4. Die Ergebnisse massenspektrometrischer Analysen der flüchtigen Produkte zeigt für den Temperaturbereich von 500° C bis 1200° C die Tabelle 2.2 [24].

Die Druckabhängigkeit der Zusammensetzung der Depolymerisationsprodukte wurde von Lewis und Naylor [30] untersucht in dem Bereich von 5 bis 760 Torr. Reaktionsprodukte sind demnach hauptsächlich das Monomer C_2F_4, C_3F_6 und das Dimer C_4F_8. Mit steigendem Druck nimmt dabei die Monomerkonzentration von 97% bei 5 Torr auf 15,9% bei 760 Torr ab, während der Anteil von C_3F_6 und C_4F_8 von 0% auf 25,7% bzw. 58,4% ansteigt. Lewis und Naylor vermuten, daß primär C_2F_4 durch die Stammreaktion (2.2) abgespalten wird und daß sekundär durch den Druck begünstigte Reaktionen unter Bildung höhermolekularer Stoffe ablaufen. Demgegenüber blieb die Zusammensetzung des Pyrolysegases bei einer Temperaturänderung von 600° C auf 700° C und konstantem Druck von 41 Torr in etwa konstant.

Florin et al. [15] erhielten bei der Pyrolyse durch γ-Strahlung in einer Heliumatmosphäre fast ausschließlich Monomer als Produkt (Temperatur > 400° C). Dagegen ergab eine massenspektrometrische Analyse der Pyrolyseprodukte in einer Sauerstoffatmosphäre von Wall und Michaelsen [9] bei Temperaturen zwischen 450° C und 500° C, daß kein Monomer vorhanden war; die gasförmigen Produkte waren CO_2(63%), CO(18%) und Siliziumtetrafluorid (19%), das durch Reaktion mit dem Glasgefäß gebildet wurde. Dieses Ergebnis, also die sehr geringfügige Bildung von Monomer und der hohe Anteil von CO_2 bei der Pyrolyse in Luft und in O_2, wurde auch durch Messungen von Kupel et al. [32] für Temperaturen

Tabelle 2.2: Massenspektrometrische Analyse der flüchtigen Produkte bei der Pyrolyse von Polytetrafluoräthylen im Vakuum

Temperatur °C	Umsatz %	Produkte, Mol %								Literatur
		HF	CF_4	C_2F_4	C_3F_6	C_4F_8	SiF_4	CO_2	CO	
500	17,2		1,5	94,8	3,7					[29]
500	16,1		1,2	95,1	3,7					[29]
504	23,2			96,8	2,9		0	0,2	0,1	[8]
509	47,9			96,9	2,7		0,1	0,2	0,1	[8]
510	0-20		0,1	97,2	2,6		0			[13]
510	50-60		0,2	97,0	2,6		0,2			[13]
510	89-90		0,9	94,0	3,0	0,7	1,7			[13]
517	71,4			96,0	3,0		0,4	0,4	0,2	[8]
538	93,7			86,8	6,4		32	2,6	1,0	[8]
800	99,7		1,6	92,5	5,9					[29]
800	100		1,8	89,9	6,5					[29]
1200	100	0,2	1,7	81,0	5,3					[29]
1200	100	0,5	2,6	75,2	5,8					[29]

von 350° C bis 875° C bestätigt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Zusammensetzung der Depolymerisationsprodukte zunächst von der Temperatur abhängt. Hauptprodukt ist das Monomer C_2F_4, dessen Anteil erst über 800° C unter 90 % sinkt. Der Druck und das Gas, in dem die Probe erhitzt wird, beeinflussen offensichtlich erst sekundäre Reaktionen der Depolymerisationsprodukte miteinander und mit dem umgebenden Gas.

2.2.5 Pyrolyse dicker Proben

Madorsky et al. [8] haben bei der Depolymerisation quaderförmiger PTFE-Proben von 1,3 mm Kantenlänge bei 514° C und von 1,9 mm Kantenlänge bei 495° C dieselbe Depolymerisationsgeschwindigkeit gemessen wie bei PTFE-Filmen. Siegle und Muus [10] geben an, daß 1,5 mm starke PTFE-Schichten etwas langsamer bis gleich schnell depolymerisieren als Filme. Bei beiden Arbeiten handelt es sich um Vakuumpyrolyse.

Bei der Pyrolyse von quaderförmigen, 3mm starken Proben in Luft bei Temperaturen zwischen 420° C und 620° C stellten Settlage und Siegle [28] fest, daß die Reaktion nicht wie bei dünnen Filmen erster Ordnung ist, sondern diffusionskontrolliert, nämlich durch die Diffusion des Monomers an die Oberfläche. Dieselbe Beobachtung wurde gemacht bei der Pyrolyse von 200 mg-Proben in N_2 bei 565° C. Es stellte sich eine konstante Depolymerisationsgeschwindigkeit ein, die für Diffusionskontrolle charakteristisch ist.

Florin, Parker und Wall [15] halten es für unwahrscheinlich, daß die Diffusion des Monomers durch das Polymer so stark behindert wird, daß eine Repolymerisation bedeutend wird. Myers [31] berichtet über das Auftreten eines weißen, wachsigen "Sublimates". Dabei soll es sich um ein Gemisch von Fluorkohlenstoffen mit durchschnittlich 40 bis 60 CF_2-Einheiten mit einem Schmelzpunkt von 248°C und einem Siedepunkt von 302° C handeln. Es bildet sich vor allem in geschlossenen Systemen durch Anreicherung von Monomer in der Probe. Das Monomer behindert den Ab-

lauf der Stammreaktion, was zur Folge hat, daß die an der Stammreaktion gehinderten Radikalen rekombinieren zum "Sublimat". Es kommt dabei zu einer starken Senkung der Viskosität. Diese Beobachtung wird bei Plasma-Brenner-Versuchen nicht bzw. sehr selten gemacht. Bei der scharfen Anströmung werden die Reaktionsprodukte hinreichend schnell abtransportiert. Dadurch wird die Polymerisation und Rekombination höhermolekularer Radikaler verhindert.

2.2.6 Die Depolymerisationsenthalpie

Über die Depolymerisationsenthalpie Δh_D findet man in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben. Sie sind in der Tabelle 2.3 zusammengestellt. Dem ersten Wert von Myers [31] liegt die Messung der Reaktionsenthalpie für die Oxidation des Polymers

$$C_2F_4 \text{ (Polymer)} + O_2 \rightarrow CO_2 + CF_4$$

zugrunde. Die zweite Angabe wurde aus der Messung der Reaktionsenthalpie von Churney und Armstrong [33] für die Reaktion

$$C_2F_4 \text{ (Polymer)} + 2F_2 \rightarrow 2\ CF_4$$

mit Bildungsenthalpien aus [34] berechnet. Der dritte Wert ergibt sich aus einer Angabe der Bildungsenthalpie des Polymers von Scala [53]. Alle drei Werte sind mit der von Myers angegebenen Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten von Polymer und Monomer nach dem Satz von Kirchhoff auf eine mittlere Temperatur von 700° C umgerechnet.

Die in Tabelle 2.3 angegebenen Werte liegen zwischen 315 cal/g und 446 cal/g. Viele Werte findet man ohne Quellenangabe und Kommentar. Eine Bewertung ist daher schwierig. Das arithmetische Mittel der dreizehn Werte beträgt 393 ± 36 cal/g. Dabei wurden temperaturabhängige Angaben bei einer Temperatur von 700° C berücksichtigt.

Tabelle 2.3: Die Depolymerisationsenthalpie

Angaben zu Δh_D in cal/g	Autoren, Jahr	Lit.
410,5-0,035(T-298 K) daraus:	Myers, 1960	[31]
387 *) Mittelwert für 700° C		
315 *) berechnet aus Daten von	Churney, Armstrong, 1969	[33]
und	Myers, 1960	[31]
446 *) berechnet aus Daten von	Scala, 1960	[53]
und	Meyers, 1960	[31]
370	Wentink, 1959	[3]
390 ÷ 445	Georgiev, Hidalgo, Adams, 1959	[47]
417	Diaconis, Fanucci, Sutton, 1959	[48]
382-0,0667(T-360° C) daraus:	Settlage, Siegle, 1961	[56]
359 Mittelwert für 700° C		
417	Steg, Lew, 1962	[50]
378	Hurwicz, 1963	[35]
382-0,0667(T-360° C)	Kemp, 1968	[54]
410	Nomura, 1968	[36]
416	Luikov, Shashkov, Yurevich, 1969	[37]
417	Clark, 1972	[58]

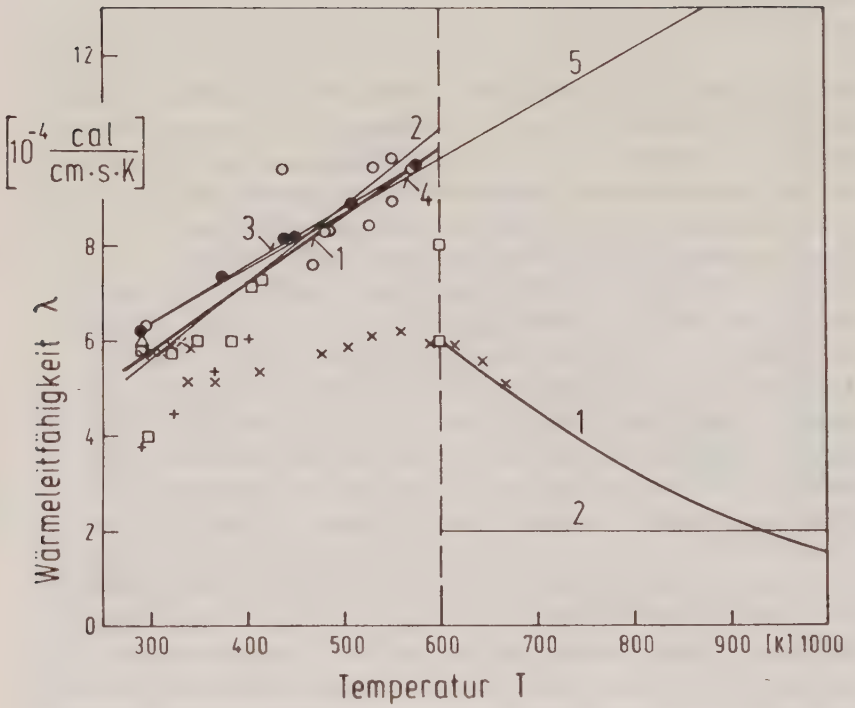
*) Erläuterung siehe Text

2.3 Stoffwerte

Für eine Berechnung des Ablationvorganges muß man Wärmeleitfähigkeit, Dichte und spezifische Wärmekapazität des Ablators kennen. Es wurden deshalb alle verfügbaren Meßwerte aufgetragen und mit Korrelationen verglichen, die in bisherigen Rechnungen verwendet wurden (Bild 1 bis 3). Meßwerte sind dabei durch Symbole dargestellt, Korrelationen durch Kurven. Einzelne der bisher verwendeten Korrelationen liegen außerhalb der Meßwerte. Für die vorliegende Arbeit wurden neue Korrelationen aufgestellt, die ebenfalls in den Bildern 1 bis 3 als Kurve 1 dargestellt sind. Wegen der relativ breiten Streuung der Meßwerte erschien die Verwendung eines Polynoms ersten oder zweiten Grades als ausreichend. Bei der spezifischen Wärmekapazität wurde die Korrelation den neueren Messungen von Douglas et al. und von Reed et al. angepaßt. Dabei wurde allerdings der steile Anstieg der Meßwerte im kristallinen Bereich für $T \to 600$ K nicht berücksichtigt, da - wie in Abschn. 2.1 bereits erwähnt - dieser Verlauf auf den Phasenübergang im Temperaturbereich von ca. 500 bis 598 K zurückzuführen ist. In dem in Abschn. 4 beschriebenen Modell wird dagegen ein Phasenübergang bei konstanter Temperatur angenommen. Die Kurve 1 hat dementsprechend die Eigenschaft, daß die Fläche zwischen dem Verlauf der Meßwerte von Douglas et al. und Reed et al. und der Kurve 1 für $T \leq 600$ K etwa gleich der Umwandlungsenthalpie ist

$$\int_{500\ K}^{600\ K} \left(c_{Douglas,Reed} - c_{Kurve1} \right) dT \approx h_{\eta} = 14\ cal/g.$$

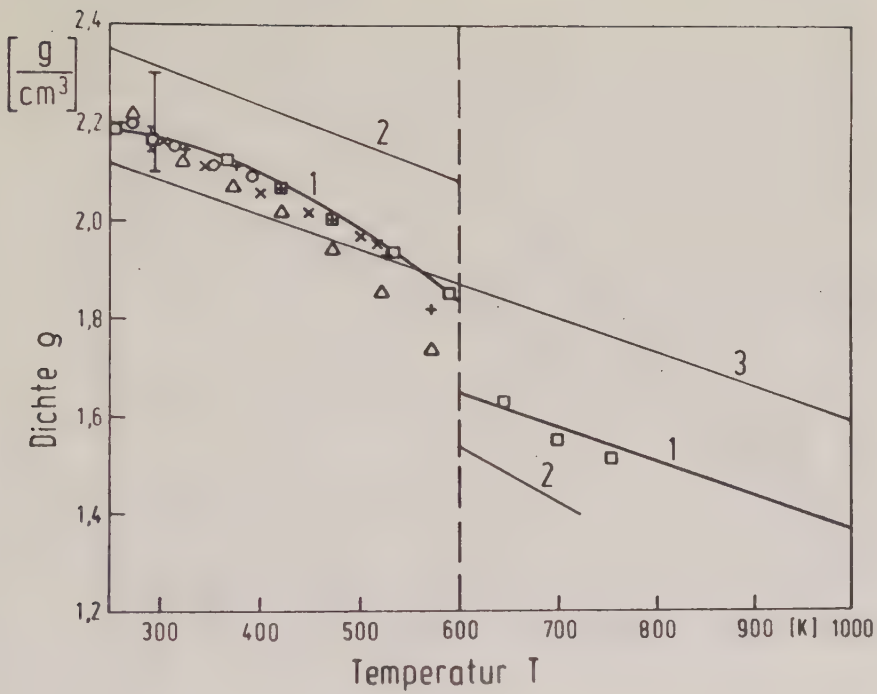
Die Korrelationen der Kurven 1 in Bild 1 bis 3 sind im Anhang, Abschn. 11.2, zusammengestellt.



O	Schultz, Wong	1958	[38]
□	Wentink,	1959	[3]
●	Milek,	1964	[39]
+	Nagler,	1965	[40]
△	Hoechst,	1970	[41]
×	Loser et al.,	1964	[42]

1	vorliegende Arbeit		
2	Nomura,	1969	[55]
3	Schultz, Wong,	1958	[38]
4	Settlage, Siegle,	1961	[28]
	Kemp,	1968	[54]
5	Kemp,	1968	[54]

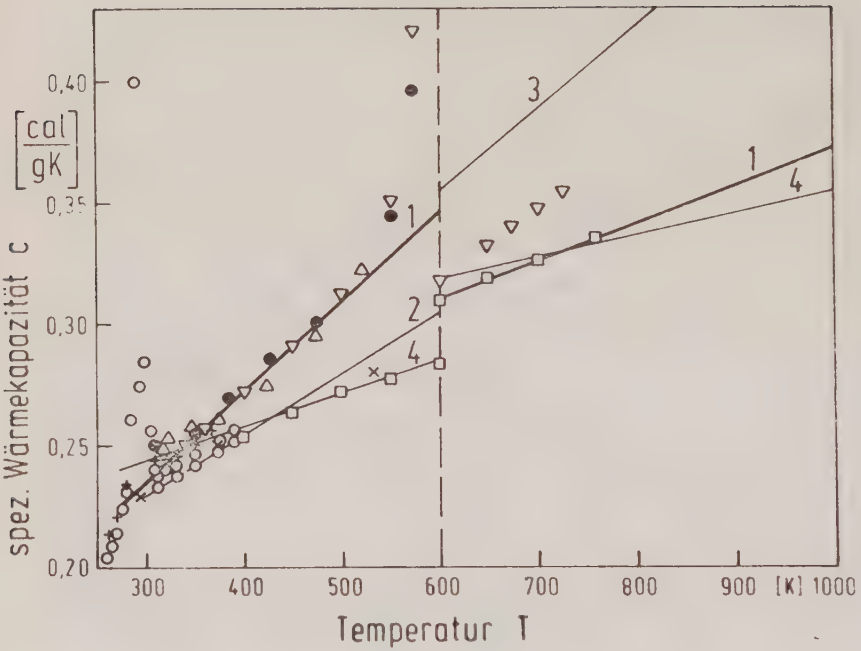
Bild 1: Die Wärmeleitfähigkeit von PTFE



+	Kirby,	1956	[43]
O	Loser et al.,	1964	[42]
□	Milek,	1964	[39]
△	Hoechst,	1970	[41]
×	Reed et al.,	1973	[44]

1 vorliegende Arbeit
2 Settlage, Siegle, 1961 [28]
3 Nomura, 1969 [55]

Bild 2: Die Dichte von PTFE



O	Marx, Dole,	1955	[45]
□	Wentink,	1959	[3]
+	Furukawa, McCoskey,	1952	[46]
△	Hoechst,	1970	[41]
×	Milek,	1964	[39]
▽	Douglas, Harman,	1965	[6]
●	Reed et al.,	1973	[44]

1	vorliegende Arbeit		
2	Settlage, Siegle,	1961	[28]
	Kemp,	1968	[54]
3	Kemp,	1968	[54]
4	Nomura,	1969	[55]

Bild 3: Die spezifische Wärmekapazität von PTFE

3. Bisherige Arbeiten

Unter vereinfachenden Annahmen lassen sich zur Berechnung von PTFE-Schichten Näherungsformeln angeben, die ohne numerische Rechnung beispielsweise den Massenstrom der Ablationsprodukte zu einer vorgegebenen Wärmebelastung der Oberfläche liefern. Dies gilt vor allem für die sogenannte quasistationäre Ablation. Es handelt sich hierbei um einen Grenzfall, der sich bei großen Schichtdicken und einer zeitlich konstanten Wärmebelastung nach einem Anlaufvorgang einstellt. Der Massenstrom und die Geschwindigkeit der Oberfläche, im Folgenden als Ablationsgeschwindigkeit bezeichnet, haben dabei einen konstanten Wert angenommen, und der Temperaturverlauf bewegt sich mit konstanter Form und Eindringtiefe in die Schicht hinein.

Bei quasistationärer Ablation teilt sich der der Oberfläche zugeführte Wärmestrom q_ξ pro Flächeneinheit auf in einen Anteil zur Erwärmung der Schicht von der Anfangstemperatur T_k auf die Oberflächentemperatur T_ξ, einen weiteren für den Phasenübergang kristallin-amorph und einen Anteil, der durch die endotherme Depolymerisation absorbiert wird

$$q_\xi = \dot{m} \left(\int_{T_k}^{T_\xi} c \, dT + h_\eta + \Delta h_D \right) \quad . \qquad (3.1)$$

Dabei bedeutet $\dot{m}$ den Massenstrom der Ablationsprodukte, im Folgenden Ablationsrate genannt. Wird eine mittlere Oberflächentemperatur T_ξ angenommen, so liefert diese Gleichung unmittelbar die Ablationsrate $\dot{m}$ bei bekanntem Wärmestrom q_ξ [47 bis 49].

Die Annahme eines Mittelwertes wird von späteren Autoren fallengelassen. Aus der Energiebilanz

$$\rho c v \frac{dT}{dx} = - \lambda \frac{d^2T}{dx^2} \qquad (3.2)$$

und der Integration der je Volum- und Zeiteinheit depolymerisierten Masse über die Längenkoordinate x (als Nullpunkt ist die Oberfläche gewählt)

$$\dot{m} = \int_0^\infty k_o \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \rho \, dx \qquad (3.3)$$

ergibt sich eine Beziehung zwischen der Oberflächentemperatur T_ξ und der Ablationsrate $\dot{m}$ [48, 50], die zusammen mit Gl.(3.1) zur Berechnung der Ablationsrate herangezogen werden kann. Hierbei werden konstante Stoffwerte angenommen, die Phasenumwandlung am Schmelzpunkt wird nicht berücksichtigt und ein Senkenterm, der in der Energiebilanz (3.2) die Absorption der Depolymerisationsenthalpie erfaßt, wird vernachlässigt.

Newman [51] integrierte Gl.(3.3) numerisch unter der Annahme eines exponentiellen Temperaturverlaufs. Freedman [52]gab eine analytische Lösung der Energiebilanz (3.2) für eine gegebene Oberflächentemperatur an, die auch die Absoption der Schmelzenthalpie an einer im Inneren der Ablationsschicht verlaufenden Phasengrenze berücksichtigt. Scala [53] hat bei der Lösung der Energiebilanz (3.2) die Absorption der Depolymerisationsenthalpie durch einen Senkenterm erfaßt, jedoch die innere Phasengrenze außer acht gelassen. Die resultierende Temperaturverteilung liefert mit der Gl.(3.3) wieder eine Beziehung zwischen Oberflächentemperatur und Ablationsrate, die zusammen mit Gl.(3.1) die Berechnung der Ablationsrate ermöglicht. Diese Methode von Scala hat Kemp [54] weiter vereinfacht.

Für die instationäre Ablation einer PTFE-Schicht findet man in bisherigen Arbeiten ausschließlich Lösungen mit Hilfe von Differenzenverfahren. Ein sehr grobes Verfahren wird von Myers [31] angegeben. Er stellt die Differenzengleichungen auf unter der vereinfachenden Annahme, die Depolymerisation laufe nur in einer Schicht von der Dicke eines Ortschritts unter der Oberfläche bei konstanter Temperatur ab. Er begrenzt weiterhin die Temperatur der Oberfläche auf einen maximalen Wert von 595° C. Die zu einem Stützpunkt gehörige Schicht wird als verbraucht angesehen, wenn dort das Zeitintegral über den Depolymerisationsterm der Energiebilanz die Depolymerisationsenthalpie überschreitet.

Diese Art der Bestimmung der Oberfläche findet man ebenfalls bei Settlage und Siegle [28]. Im Gegensatz zu Myers berücksichtigen

sie die Absorption der Schmelzenthalpie an der inneren Phasengrenze, und zwar nicht an einem Temperaturpunkt, sondern in einem Temperaturbereich: die Energiebilanz am Volumelement enthält einen zusätzlichen Senkenterm und kann für eine kontinuierliche Phase gelöst werden. Dabei werden 90% der Schmelzenthalpie in einem Bereich von 10 K absorbiert. Als Randbedingung wird die Energiebilanz auf der Oberfläche verwendet, die Oberflächentemperatur wird also nicht wie bei Myers vorgegeben.

Nomura [55] hat ein Differenzenverfahren durchgeführt, das die innere Phasengrenze und temperaturabhängige Stoffwerte berücksichtigt. Seine Energiebilanz für das Volumelement enthält jedoch keinen Reaktionsterm, sondern die Absorption der Depolymerisationsenthalpie ist nur in der Energiebilanz für die Oberfläche enthalten. Die Temperaturprofile können dadurch nicht den wahren Verlauf wiedergeben, da dieser nahe an der Oberfläche entscheidend von der Depolymerisationsreaktion beeinflußt wird. Infolgedessen muß auch die Dicke der amorphen Schicht fehlerbehaftet sein. Die Oberflächentemperatur und die Ablationsgeschwindigkeit bestimmt er aus der Energiebilanz an der Oberfläche und aus einer in [48] und [50] angegebenen Beziehung. Diese Beziehung gilt jedoch nur für die quasistationäre Ablation und wurde mit der Vereinfachung konstanter Stoffwerte und unter der Annahme hergeleitet, die Depolymerisation laufe nur an der Oberfläche ab. Zur Berechnung der wichtigen Größen Oberflächentemperatur und Ablationsgeschwindigkeit verwendet Nomura also eine nur näherungsweise gültige Beziehung.

Clark [56] hat ein Modell aufgestellt, das die Absorption der Schmelzenthalpie an der inneren Phasengrenze und eine volumverteilte Absorption der Depolymerisationsenthalpie einschließt. Die Oberflächentemperatur wird nicht vorgegeben, sondern ist Ergebnis, da als Randbedingung die Energiebilanz an der Oberfläche verwendet wird. Die Ablationsrate ergibt sich aus der Integration der je Volum- und Zeiteinheit umgesetzten Masse (kinetischer Ansatz) über die gesamte Schicht. Clark benutzt alle in den Gleichungen enthaltenen Stoffwerte, kinetischen Daten und Umwandlungsenthalpien als frei bestimmbare Parameter, die nach der Methode der "Nonlinear Estimation" so bestimmt werden, daß vorgegebene Meßwerte möglichst genau wiedergegeben werden. Den

so bestimmten Parametern kann jedoch nicht mehr die ursprüngliche Bedeutung der physikalischen Größen gegeben werden.

Alle bisherigen Arbeiten haben die Depolymerisation nicht als Reaktion erster Ordnung, wie es experimentell festgestellt wurde, sondern als Reaktion nullter Ordnung berechnet, denn es wurde nicht die Dichte des Polymers im zersetzten Zustand, sondern die Dichte des Ausgangsmaterials im reaktionskinetischen Ansatz verwendet. Weiterhin wird in keinem Modell die thermische Ausdehnung des Ablationsmaterials berücksichtigt, obwohl bei PTFE eine starke Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur besteht. Die Bildung höhermolekularer Produkte wird in den bisherigen Modellen gar nicht erfaßt mit der Ausnahme des Modells von Clark [56]. Dort wird jedoch der an der Oberfläche auftretende Vorgang durch einen Ansatz für die Depolymerisationsenthalpie berücksichtigt, der im Inneren der Schicht die Temperaturverteilung beeinflußt.

4. Modell für die Ablation einer PTFE-Schicht

Für die analytische Berechnung des Ablationsprozesses in einer PTFE-Schicht wird im Folgenden ein Modell aufgestellt. Dabei werden das in Abschn. 2 dargestellte physikalische Verhalten und die Untersuchungen der Depolymerisation zugrundegelegt. Die Ablationsschicht wird an der Oberfläche durch ein anströmendes Gas beheizt. Es kann hierbei eine Hyperschallanströmung, eine Rohrströmung oder eine beliebige andere Strömungsform vorliegen. Im Modell wird jedoch die Strömung nicht betrachtet, sondern der Heizstrom an der Oberfläche als bekannt angenommen.

4.1 Instationäre Ablation

Wegen der extrem niedrigen Wärmeleitfähigkeit von PTFE ist die Dicke der erwärmten Schicht sehr klein. Mit Ausnahme einer sehr starken Krümmung der Oberfläche kann man daher die Schicht als eben und die Vorgänge als eindimensional ansehen.

Zur Berechnung der instationären Ablation ist die Vorgabe einer Anfangsbedingung erforderlich. Es wird deshalb angenommen, die Schicht habe die Ausgangsdicke x_o und besitze anfänglich die Temperatur T_k, die kleiner als die Schmelztemperatur T_η = 600 K sei. Die ganze Schicht befinde sich also im kristallinen Zustand. Die Schicht sei auf eine Wand aufgebracht, an deren Rückseite endlicher Wärmeübergang an ein Kühlmedium der Temperatur T_k angenommen wird.

Zum Zeitpunkt t = o wird an der Oberfläche x = ξ die Wärmestromdichte q_ξ zugeführt. Diese Wärmestromdichte besitzt im allgemeinen Fall einen Strahlungs- und einen konvektiven Anteil und hängt im weiteren Verlauf der Ablation von der Ablationsrate , das ist die ablatierende Massenstromdichte, und der Oberflächentemperatur ab. In die Berechnung der Vorgänge innerhalb der Schicht wird sie vorerst als eine vorgegebene, zeitabhängige Größe eingeführt.

Während des Ablationsvorganges lassen sich drei Zeitabschnitte unterscheiden. Während des ersten Abschnittes (Zeitstufe I) findet instationäre Wärmeleitung statt (Bild 4a). Dabei nehmen die Ein-

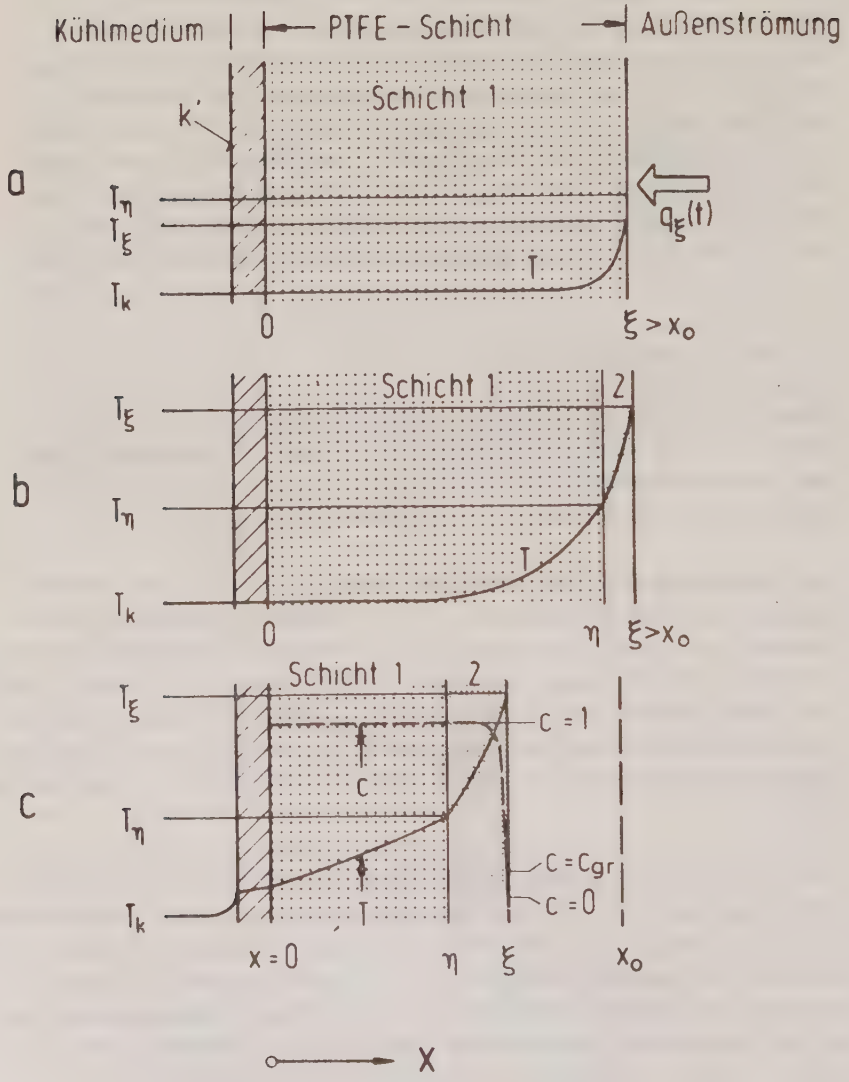


Bild 4: Schematischer Verlauf von Temperatur und Massenanteil zu verschiedenen Zeitstufen

dringtiefe des Temperaturprofils und die Oberflächentemperatur stetig zu. Die Schichtdicke nimmt durch thermische Ausdehnung ebenfalls zu.

Erreicht die Oberflächentemperatur T_ξ die Schmelztemperatur T_η = 600 K, so bildet sich von der Oberfläche aus neben der kristallinen Phase (Schicht 1) eine amorphe Phase (Schicht 2), die von der kristallinen durch die Phasengrenze $x=\eta$ getrennt ist (Zeitstufe II). Diese innere Phasengrenze ist gekennzeichnet durch die Absorption der Schmelzenthalpie h_η und durch eine Unstetigkeit im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit λ, der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c. Der Temperaturverlauf T(x) weist daher, wie in Bild 4b angedeutet, bei $x = \eta$ einen Knick auf. In der amorphen Phase (Schicht 2), die sich ebenso wie die kristalline Phase (Schicht 1) durch die Aufheizung thermisch ausdehnt, läuft die Depolymerisationsreaktion ab. Merkliche Depolymerisationsraten treten erst oberhalb von 640 K auf. Die auf die Masse des Ausgangsmaterials bezogene Masse c des Polymers nimmt zur Oberfläche hin und mit fortschreitender Zeit ab.

Sinkt der Massenanteil c des Polymers an der Oberfläche unter einen Grenzwert c_{gr}, so beginnt Zeitstufe III. Von diesem Zeitpunkt an wird die Koordinate der Oberfläche ξ nicht mehr wie in Zeitstufe I und II aus der thermischen Ausdehnung berechnet, sondern wird als der Ort definiert, an dem $c = c_{gr}$ ist. Den Verlauf der Temperatur und des Massenanteils des Polymers zeigt Bild 4c. Die Dicke der kristallinen Schicht nimmt im weiteren Verlauf ab, bis die Phasengrenze η die Rückwand erreicht ($\eta = o$).

4.1.1 Die Depolymerisation

Hinsichtlich der Depolymerisation werden folgende Annahmen gemacht:

1. Die bei der Pyrolyse dicker Proben in einem geschlossenen Volum konstanter Temperatur beobachtete Diffusionskontrolle der Reaktion kann bei einseitig beheizten Schichten nicht auftreten, da die reagierende Schicht sehr dünn ist (etwa 0,01 bis 0,5mm) und da entstehendes Monomer durch die Anströmung sofort abtransportiert wird.

2. Sofern das anströmende Gas Sauerstoff enthält, ist die Ablationsgeschwindigkeit größer als die Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle in der Schicht. Es läuft also keine Oxydationsreaktion des entstehenden Monomers innerhalb der Schicht ab.

3. Durch die Anströmung der Schicht und den damit verbundenen schnellen Abtransport des Monomers tritt in der Schicht 2 keine Polymerisation des Monomers und Rekombination höhermolekularer Radikaler auf. Dadurch kommt es zu keiner Erweichung und zu keinem Fließen der Schicht 2 tangential zur Oberfläche. Nach Clark [56] ist bei einer Staupunktanströmung die Geschwindigkeit der Oberfläche in tangentialer Richtung um einige Größenordnungen kleiner als die Ablationsgeschwindigkeit und kann daher vernachlässigt werden.

4. Die Depolymerisationsreaktion ist von erster Ordnung. Mit dem reaktionskinetischen Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird somit die in einer Volum- und Zeiteinheit depolymerisierte Masse des Polymers angegeben durch

$$k_o \, e^{-\frac{E_A}{RT}} \, \rho_P \quad .$$

5. Das Produkt der Depolymerisationsreaktion im Inneren der Schicht 2 ist reines Monomer C_2F_4. Wie das Ergebnis der Rechnung und ein Vergleich mit Meßwerten (siehe Abschn. 6.1) zeigt, liegt die Oberflächentemperatur unter 1100 K. Nach Tabelle 2.2 ist in diesem Temperaturbereich der Monomeranteil der Produkte über 90%. Der Restanteil ist hauptsächlich C_3F_6. Dies gilt für die Pyrolyse im Vakuum. Bei ansteigendem Druck nimmt der Anteil höhermolekularer Produkte zu. Diese Produkte entstehen jedoch durch Sekundärreaktionen aus dem Monomer C_2F_4 [30]. Für das Modell wird deshalb die Annahme getroffen, daß innerhalb der Schicht 2 nur Monomer entsteht und weitere Reaktionen zu höhermolekularen Produkten in der Grenzschicht ablaufen.

6. Unmittelbar an der Oberfläche kommt es zur Ejektion längerer Moleküle, die durch die Abbruchsreaktion (2.3) gebildet werden, oder höhermolekularer Radikaler, die in der Kettenstruktur nicht mehr gehalten werden, weil einerseits diese Struktur an der

Oberfläche schon fast aufgelöst ist und andererseits die thermische Energie dort am größten ist. Bei stärkerer Beheizung und damit bei höherer Oberflächentemperatur nimmt dieser Vorgang zu. Dies wird im Modell durch die Annahme erfaßt, daß das Ausgangsmaterial an der Oberfläche noch nicht vollständig depolymerisiert ist, sondern noch ein Restanteil $c_{gr}(T_\xi)$ vorliegt, der mit der Oberflächentemperatur zunimmt. Für die Funktion $c_{gr}(T_\xi)$ wurde in Anlehnung an den reaktionskinetischen Ansatz eine Korrelation aufgestellt, die an Ablationsmessungen im Plasmakanal angepaßt wurde:

$$c_{gr} = 35{,}6\, e^{-\frac{5000K}{T_\xi}} - 0{,}089 \qquad \text{für } T_\xi \geq 850\ K$$

$$c_{gr} = 0{,}01 \qquad \text{für } T_\xi < 850\ K \qquad (4.1)$$

Eine untere Grenze von 0,01 muß eingeführt werden, da bei einer Reaktion erster Ordnung der Wert c = 0 nicht in endlicher Zeit erreicht wird.

4.1.2 Die Bilanzgleichungen

Von Zeitstufe I nach II erhöht sich die Anzahl der kontinuierlichen Phasen, in denen verschiedene Bilanzgleichungen gelten, von eins auf zwei durch die Entstehung der amorphen Schicht 2. Weiterhin wird die Bewegung der Phasengrenze η und der Oberfläche ξ durch unterschiedliche Gleichungen bestimmt. Es sind also in den Zeitstufen I bis III andere Gleichungssysteme zu lösen. Im Folgenden werden zuerst die Bilanzgleichungen für die Zeitstufe III angegeben und danach die Gleichungen in den ersten beiden Zeitstufen.

Bild 4c zeigt den Verlauf der Temperatur T und des Massenanteils c in der Zeitstufe III. In der kristallinen Phase (Schicht 1) findet eine instationäre Wärmeleitung statt; dabei dehnt sich die Schicht infolge der Erwärmung mit der Geschwindigkeit w_1 aus. Es gilt die Energiebilanz

$$\rho_1 c_1 \left(\frac{\partial T}{\partial t} + w_1 \frac{\partial T}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x}\right) \tag{4.2}$$

mit der Randbedingung endlichen Wärmeübergangs an der Wand

$$x = 0 : \quad \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} = k' (T - T_k) . \tag{4.3}$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k' enthält den Wärmeübergangswiderstand des Kühlmediums und den Wärmeleitwiderstand der Wand. Die Wärmekapazität der Wand wird vernachlässigt. An der inneren Phasengrenze η ist die Temperatur gleich der Schmelztemperatur T_η

$$x = \eta : \quad T = T_\eta . \tag{4.4}$$

Die Geschwindigkeit w_1 infolge thermischer Ausdehnung ergibt sich aus der Massenbilanz

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = - \frac{\partial (\rho_1 w_1)}{\partial x} . \tag{4.5}$$

Aus der Wahl der Fläche zwischen Wand und Ablationsschicht als Koordinatenursprung $x = o$ folgt als Randbedingung für die Massenbilanz

$$x = o : \quad w_1 = o . \tag{4.6}$$

An der Phasengrenze η gelten die Bilanzgleichungen für die Energie

$$h_\eta \rho_{1\eta} \left(\frac{d\eta}{dt} - w_{1\eta}\right) = \lambda_{1\eta} \frac{\partial T}{\partial x}\Big|_1 - \lambda_{2\eta} \frac{\partial T}{\partial x}\Big|_2 \tag{4.7}$$

und für die Masse

$$\rho_{1\eta} \left(\frac{d\eta}{dt} - w_{1\eta}\right) = \rho_{2\eta} \left(\frac{d\eta}{dt} - w_{2\eta}\right) . \tag{4.8}$$

Nach der Energiebilanz (4.7) ist der für den Schmelzvorgang absorbierte Enthalpiestrom gleich der Differenz der Wärmeleitströme beidseitig der Phasengrenze. Aus dieser Bilanz folgt der zeitliche Verlauf der Phasengrenzkoordinate η.

In der amorphen Phase (Schicht 2) wird in einem Senkenterm der Energiebilanz die Depolymerisationsreaktion berücksichtigt

$$\rho_2 c_2 \left(\frac{\partial T}{\partial t} + w_2 \frac{\partial T}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial x}\right) - \rho_2 \Delta h_D k_o e^{-\frac{E_A}{RT}} c \,. \qquad (4.9)$$

Dabei werden Diffusionsterme vernachlässigt, weil der mit dem Diffusionsstrom verbundene Wärmestrom vernachlässigbar ist gegenüber dem Wärmeleitstrom und weil zweitens für die Diffusion von C_2F_4 in teilweise depolymerisiertem Polymer keine Meßwerte zur Verfügung stehen. Als Wärmeleitfähigkeit, Dichte und spezifische Wärmekapazität des Gemisches aus Polymer und Monomer werden die Werte des reinen Polymers λ_2, ρ_2 und c_2 als Funktionen der Temperatur verwendet. Die Energiebilanz wird an der Phasengrenze mit der Randbedingung konstanter Temperatur

$$x = \eta : \quad T = T_\eta \qquad (4.10)$$

und an der Oberfläche mit der Randbedingung vorgegebener Wärmestromdichte

$$x = \xi : \quad \lambda_{2\xi} \frac{\partial T}{\partial x} = q_\xi (t) \qquad (4.11)$$

gelöst. Als weitere abhängige Variable kommt in Schicht 2 der Massenanteil $c = \rho_P/\rho_2$ des Polymers hinzu. Hierin bedeuten ρ_P die Partialdichte des Polymers während der Depolymerisation und ρ_2 die Dichte reinen Polymers. Der Massenanteil c ergibt sich aus der partiellen Massenbilanz für das Polymer

$$\frac{\partial c}{\partial t} + w_2 \frac{\partial c}{\partial x} = - k_o e^{-\frac{E_A}{RT}} c \,. \qquad (4.12)$$

An der Phasengrenze liegt reines Polymer vor

$$x = \eta : \qquad c = 1 \quad . \tag{4.13}$$

Die Geschwindigkeit w_2 infolge thermischer Ausdehnung folgt wie in Schicht 1 aus der Massenbilanz

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = - \frac{\partial (\rho_2 w_2)}{\partial x} \quad . \tag{4.14}$$

Zu ihrer Lösung ist die Kenntnis der Geschwindigkeit $w_{2\eta}$ an der Phasengrenze erforderlich. Gl.(4.8) kann daher als Randbedingung zur Massenbilanz (4.14) angesehen werden.

Der zeitliche Verlauf der Oberflächenkoordinate $\xi(t)$ folgt aus der Definition

$$x = \xi : \qquad c = c_{gr} \tag{4.15}$$

in Verbindung mit der Beziehung (4.1).

Das vollständige Gleichungssystem (4.1) bis (4.15) ist erst in Zeitstufe III gültig. Für die Zeitstufe I werden nur die Energiebilanz (4.2) mit (4.3) und die Massenbilanz (4.5) mit (4.6) gelöst. Die Randbedingung zur Energiebilanz an der Oberfläche lautet hier

$$x = \eta = \xi : \qquad \lambda_{1\xi} \frac{\partial T}{\partial x} = q_\xi \quad . \tag{4.16}$$

Die Phasengrenze existiert noch nicht : $\eta = \xi$. Die Oberfläche ξ verschiebt sich nur durch thermische Ausdehnung

$$\frac{d\xi}{dt} = w_{1\xi} = w_1(x = \xi) \quad . \tag{4.17}$$

In der Zeitstufe II existieren bereits zwei Schichten. Es gelten daher die Gln.(4.2) bis (4.14). Jedoch wird die Oberfläche ξ nicht durch die Grenzbedingung (4.15) festgelegt. Sie ändert sich wie in Zeitstufe I nur durch thermische Ausdehnung. Es gilt also

$$\frac{d\xi}{dt} = w_{2\xi} = w_2 \quad (x = \xi) \quad . \qquad (4.18)$$

Für die numerische Rechnung werden dimensionslose Größen eingeführt:

$$\theta = \frac{T - T_k}{T_\eta - T_k} \qquad W_{1,2} = \frac{x_o \, w_{1,2}}{a_{1\eta}} \qquad \tau = \frac{a_{1\eta} \, t}{x_o^2}$$

$$\eta^* = \frac{\eta}{x_o} \qquad \xi^* = \frac{\xi}{x_o} \qquad \text{mit } a_{1\eta} = \frac{\lambda_{1\eta}}{\rho_{1\eta} \, c_{1\eta}}$$

Dabei ist es numerisch vorteilhaft, die Gleichungen auf einen konstanten Integrationsbereich zu transformieren. Es werden daher die transformierten Ortsvariablen

$$y_1 = \frac{x}{\eta} \qquad \text{und} \qquad y_2 = \frac{x - \eta}{\xi - \eta}$$

definiert. Es ergeben sich die dimensionslosen Stoffgrößen

$$\Lambda_n = \frac{\lambda_n}{\lambda_{1\eta}} \qquad P_n = \frac{\rho_n}{\rho_{1\eta}} \qquad \Omega_n = \frac{c_n}{c_{1\eta}}$$

mit n = 1,2

und die Kennzahlen

dimensionslose Reaktionsenthalpie $$H = \frac{\Delta h_D}{c_{1\eta}(T_\eta - T_k)}$$

Phasenübergangszahl $$Ph = \frac{h_\eta}{c_{1\eta}(T_\eta - T_k)}$$

Damköhler-Zahl $$Da = \frac{k_o \, x_o^2}{a_{1\eta}}$$

Arrhenius-Exponent $$E^* = \frac{E_A}{R(T_\eta - T_k)}$$

dimensionslose Kühltemperatur $$\theta_k^* = \frac{T_k}{T_\eta - T_k}$$

Biot-Zahl $$Bi = \frac{k' x_o}{\lambda_{1\eta}}$$

dimensionsloser Wärmestrom $$Q = \frac{q_\xi x_o}{\lambda_{1\eta}(T_\eta - T_k)}$$

Damit geht das Gleichungssystem (4.2) bis (4.18) über in:

Schicht 1:

Energie: $$P_1\Omega_1 \left[\eta^{*2} \frac{\partial\theta}{\partial\tau} + (W_1 - y_1 \frac{d\eta^*}{d\tau})\eta^* \frac{\partial\theta}{\partial y_1}\right] = \frac{\partial\Lambda_1}{\partial y_1}\frac{\partial\theta}{\partial y_1} + \Lambda_1 \frac{\partial^2\theta}{\partial y_1^2} \qquad (4.19)$$

Masse: $$\eta^* \frac{\partial P_1}{\partial\tau} - y_1 \frac{d\eta^*}{d\tau}\frac{\partial P_1}{\partial y_1} = -\frac{\partial(P_1 W_1)}{\partial y_1}$$

daraus: $$W_1 = -\frac{1}{P_1}\int_0^{y_1} (\eta^* \frac{\partial P_1}{\partial\tau} - y_1 \frac{d\eta^*}{d\tau}\frac{\partial P_1}{\partial y_1})\, dy_1 \qquad (4.20)$$

Randbedingungen:

$y_1 = 0$: $$\Lambda_1 \frac{\partial\theta}{\partial y_1} = Bi\, \eta^*\, \theta \qquad (4.21)$$

$$W_1 = 0 \qquad (4.22)$$

$y_1 = 1$: $$\theta = 1 \qquad (4.23)$$

Phasengrenze η^*, [$y_1 = 1$, $y_2 = 0$]:

Energie: $$Ph\ \eta^*(\xi^*-\eta^*)\left(\frac{d\eta^*}{d\tau} - W_{1\eta}\right) = (\xi^*-\eta^*)\frac{\partial\theta}{\partial y_1} - \Lambda_{2\eta}\,\eta^*\,\frac{\partial\theta}{\partial y_2} \qquad (4.24)$$

Masse: $$\frac{d\eta^*}{d\tau} - W_{1\eta} = P_{2\eta}\left(\frac{d\eta^*}{d\tau} - W_{2\eta}\right)$$

daraus: $$W_{2\eta} = \frac{d\eta^*}{d\tau}\left(1 - \frac{1}{P_{2\eta}}\right) + \frac{W_{1\eta}}{P_{2\eta}} \qquad (4.25)$$

Schicht 2:

Energie: $$P_2\Omega_2\left[(\xi^*-\eta^*)^2\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + \left(W_2 - y_2\frac{d\xi^*}{d\tau} - (1-y_2)\frac{d\eta^*}{d\tau}\right)(\xi^*-\eta^*)\frac{\partial\theta}{\partial y_2}\right] =$$

$$= \frac{\partial\Lambda_2}{\partial y_2}\frac{\partial\theta}{\partial y_2} + \Lambda_2\frac{\partial^2\theta}{\partial y_2^2} - (\xi^*-\eta^*)^2 P_2 Da\ H\exp\left(\frac{-E^*}{\theta+\theta_k^*}\right) c \qquad (4.26)$$

Masse: $$(\xi^*-\eta^*)\frac{\partial P_2}{\partial\tau} - \left[y_2\frac{d\xi^*}{d\tau} + (1-y_2)\frac{d\eta^*}{d\tau}\right]\frac{\partial P_2}{\partial y_2} = -\frac{\partial(P_2W_2)}{\partial y_2}$$

daraus: $$W_2 = \frac{1}{P_2}\left\{P_{2\eta}W_{2\eta} - \int_0^{y_2}\left[(\xi^*-\eta^*)\frac{\partial P_2}{\partial\tau} - \left(y_2\frac{d\xi^*}{d\tau} + (1-y_2)\frac{d\eta^*}{d\tau}\right)\frac{\partial P_2}{\partial y_2}\right]dy_2\right\} \qquad (4.27)$$

Masse Polymer:

$$(\xi^*-\eta^*)\frac{\partial c}{\partial\tau} + \left[W_2 - y_2\frac{d\xi^*}{d\tau} - (1-y_2)\frac{d\eta^*}{d\tau}\right]\frac{\partial c}{\partial y_2} = -(\xi^*-\eta^*)Da\exp\left(\frac{-E^*}{\theta+\theta_k^*}\right)c \qquad (4.28)$$

Randbedingungen:

$y_2 = 0$: $\theta = 1$ (4.29)

$c = 1$ (4.30)

$$y_2 = 1: \qquad \Lambda_{2\xi} \frac{\partial \vartheta}{\partial y_2} = (\xi^* - \eta^*)\, Q \qquad (4.31)$$

Oberfläche ξ^* :

$$y_2 = 1: \qquad c = c_{gr} \quad . \qquad (4.32)$$

Für c_{gr} (θ_ξ) gilt außerdem die Beziehung (4.1). Die in Zeitstufe I und II zusätzlich benötigten Gln.(4.16) bis (4.18) lauten in dimensionsloser und transformierter Form:

$$y_1 = 1: \qquad \Lambda_1 \frac{\partial \theta}{\partial y_1} = Q \cdot \eta^* \qquad (4.33)$$

$$\frac{d\xi^*}{d\tau} = W_1 (y_1 = 1) \qquad (4.34)$$

$$\frac{d\xi^*}{d\tau} = W_2 (y_2 = 1) \quad . \qquad (4.35)$$

Diese Gleichungen gelten ganz allgemein für beliebige Anströmung der Ablationsschicht. Eine Strömungsberechnung geht nur über den Wärmestrom q_ξ an der Oberfläche und damit über den dimensionslosen Wärmestrom Q in das Gleichungssystem (4.19) bis (4.35) ein.

4.2 Der quasistationäre Grenzfall

Bei hinreichend großer Ausgangsschichtdicke und konstanter Wärmestromdichte an der Oberfläche nähern sich die Ablationsgeschwindigkeit $d\xi/dt$, die Oberflächentemperatur T_ξ und die Dicke der amorphen Schicht ξ-η asymptotisch einem Grenzwert. Der Temperaturverlauf strebt gegen eine konstante Lage zur Oberfläche. Eine Abweichung von diesen Grenzwerten ergibt sich erst, wenn die Schicht so weit verbraucht ist, daß an der Wand eine Temperaturerhöhung auftritt. Ist die Schicht so dick , daß die Dauer der anfänglichen instationären Ablation klein ist gegenüber der quasistationären Ablationszeit, so ist es sinnvoll, die Ablation

nicht instationär zu behandeln, sondern unter Vernachlässigung des Anfangsvorganges direkt den quasistationären Grenzfall zu berechnen. Da die Zeitkoordinate entfällt, ist diese Rechnung wesentlich weniger aufwendig.

Für das Modell der quasistationären Ablation wird die Ablationsschicht als ebener halbunendlicher Körper mit der Ausgangstemperatur T_k angenommen. Die Oberfläche bewegt sich mit konstanter Ablationsgeschwindigkeit in den Körper hinein. Die Temperaturverteilung wird nur verschoben, bleibt also in ihrer Lage zur Oberfläche konstant. Die Temperatur nähert sich in das Innere des Körpers hinein asymptotisch der Ausgangstemperatur T_k

$$x \to -\infty : \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad . \tag{4.36}$$

Das Gleichungssystem (4.1) bis (4.15) für die instationäre Ablation einer Schicht endlicher Dicke gilt auch für den halbunendlichen Körper mit der Ausnahme, daß die Randbedingung (4.3) durch die Beziehung (4.36) ersetzt wird.

Um einen endlichen Integrationsbereich zu erhalten, wird die Eindringgrenze ζ eingeführt durch die Bedingung

$$x = \zeta : \quad T = T_k + 0{,}01\ (T_\eta - T_k) \tag{4.37}$$

und die Energiebilanz (4.2) nur im Bereich $\zeta \leq x \leq \eta$ gelöst. Dementsprechend werden abweichend von der instationären Rechnung als transformierte Ortsvariable eingeführt

$$y_o = \frac{x-\zeta}{\eta-\zeta} \quad \text{und} \quad y_2 = \frac{x-\eta}{\xi-\eta} \quad .$$

Die zur Definition der dimensionslosen Größen benötigte Bezugslänge war bei der instationären Ablation die Ausgangsschichtdicke x_o und wird hier zu $\lambda_{1\eta}(T_\eta - T_k)/q_\xi$ gewählt, das entspricht $Q = 1$. Unter Verwendung der Eindringzahl $b_{1\eta} = \sqrt{\lambda_{1\eta}\, \rho_{1\eta}\, c_{1\eta}}$ lauten die dimensionslosen Variablen somit:

$$\theta = \frac{T-T_k}{T_\eta - T_k} \qquad \tau = \frac{q_\xi^{\,2}\, t}{b_{1\eta}^{\,2}(T_\eta - T_k)^2} \qquad W_{1,2} = \frac{\rho_{1\eta}\, c_{1\eta}(T_\eta - T_k) w_{1,2}}{q_\xi}$$

$$\zeta^* = \frac{q_\xi \, \zeta}{\lambda_{1\eta}(T_\eta - T_k)} \qquad \eta^* = \frac{q_\xi \, \eta}{\lambda_{1\eta}(T_\eta - T_k)} \quad , \quad \xi^* = \frac{q_\xi \, \xi}{\lambda_{1\eta}(T_\eta - T_k)}$$

und die Definition der Damköhler-Zahl ändert sich zu

$$Da = \frac{k_o \, b_{1\eta}{}^2 (T_\eta - T_k)^2}{q_\xi{}^2} \quad .$$

Bei quasistationärer Ablation sind die Schichtdicken $\eta^* - \zeta^*$ und $\xi^* - \eta^*$ konstant; das bedeutet, daß die Geschwindigkeiten der Eindringgrenze ζ^*, der Phasengrenze η^* und der Oberfläche ξ^* gleich sind

$$\frac{d\zeta^*}{d\tau} = \frac{d\eta^*}{d\tau} = \frac{d\xi^*}{d\tau} \quad . \tag{4.38}$$

Weiterhin verschwinden bei konstanten Werten der transformierten Ortsvariablen y_o und y_2 die Zeitableitungen

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau}\bigg|_{y_o} = \frac{\partial \theta}{\partial \tau}\bigg|_{y_2} = \frac{\partial p_1}{\partial \tau}\bigg|_{y_o} = \frac{\partial p_2}{\partial \tau}\bigg|_{y_2} = \frac{\partial c}{\partial \tau}\bigg|_{y_2} = 0. \tag{4.39}$$

Nach Einführung dimensionsloser Größen und Transformation der Ortsvariablen erhält man aus den Gln.(4.2) bis (4.15) sowie (4.36) und (4.37) unter Beachtung der Stationaritätsbedingungen (4.38) und (4.39) folgendes Gleichungssystem *):

Eindringgrenze ζ^*:

$$y_o = 0 : \qquad \theta = 0{,}01 \tag{4.40}$$

Schicht 1:

---

*) Die Randbedingung (4.43) folgt aus der Integration der Energiebilanz (4.41) im Bereich $-\infty \leq y_o \leq 0$ unter Beachtung der Beziehung (4.36) und ist im Anhang (Abschn. 11.1 A) hergeleitet.

Energie: $$P_1\Omega_1(W_1 - \frac{d\xi^*}{d\tau})(\eta^*-\zeta^*)\frac{\partial\theta}{\partial y_o} = \frac{\partial\Lambda_1}{\partial y_o}\frac{\partial\theta}{\partial y_o} + \Lambda_1\frac{\partial^2\theta}{\partial y_o^2} \qquad (4.41)$$

Masse: $$\frac{d\xi^*}{d\tau}\frac{\partial P_1}{\partial y_o} = \frac{\partial(P_1 W_1)}{\partial y_o}$$

mit $W_1(y_o = -\infty) = 0$ folgt

daraus: $$W_1 = \frac{d\xi^*}{d\tau}\left(1 - \frac{P_1(\theta=o)}{P_1}\right) \qquad (4.42)$$

Randbedingungen:

$$y_o = 0: \quad \Lambda_1\frac{\partial\theta}{\partial y_o} = -(\eta^*-\zeta^*)P_1(\theta=o)\frac{d\xi^*}{d\tau}\int_0^{0,01}\Omega_1\, d\theta \qquad (4.43)$$

$$y_o = 1: \quad \theta = 1 \qquad (4.44)$$

Phasengrenze η^*[$y_o = 1$, $y_2 = 0$]:

Energie: $$Ph(\eta^*-\zeta^*)(\xi^*-\eta^*)\left(\frac{d\xi^*}{d\tau} - W_{1\eta}\right) = (\xi^*-\eta^*)\frac{\partial\theta}{\partial y_o} - \Lambda_{2\eta}(\eta^*-\zeta^*)\frac{\partial\theta}{\partial y_2} \qquad (4.45)$$

Masse: $$\frac{d\xi^*}{d\tau} - W_{1\eta} = P_{2\eta}\left(\frac{d\xi^*}{d\tau} - W_{2\eta}\right)$$

daraus: $$W_{2\eta} = \frac{d\xi^*}{d\tau}\left(1 - \frac{1}{P_{2\eta}}\right) + \frac{W_{1\eta}}{P_{2\eta}} \qquad (4.46)$$

Schicht 2:

Energie: $$P_2\Omega_2(W_2 - \frac{d\xi^*}{d\tau})(\xi^*-\eta^*)\frac{\partial\theta}{\partial y_2} = \frac{\partial\Lambda_2}{\partial y_2}\frac{\partial\theta}{y_2} + \Lambda_2\frac{\partial^2\theta}{\partial y_2^2} -$$

$$- (\xi^*-\eta^*)^2 P_2\, H\, Da\, \exp\left(-\frac{E^*}{\theta+\theta_k^*}\right) c \qquad (4.47)$$

Masse: $\frac{d\xi^*}{d\tau} \frac{\partial P_2}{\partial y_2} = \frac{\partial (P_2 W_2)}{\partial y_2}$

daraus: $W_2 = W_{2\eta} \frac{P_{2\eta}}{P_2} + \frac{d\xi^*}{d\tau} (1 - \frac{P_{2\eta}}{P_2})$ (4.48)

Masse Polymer: $(W_2 - \frac{d\xi^*}{d\tau}) \frac{\partial c}{\partial y_2} = - (\xi^* - \eta^*) Da \exp(- \frac{E^*}{\theta + \theta_k^*}) c$ (4.49)

Randbedingungen:

$y_2 = 0$: $\theta = 1$ (4.50)

$c = 1$ (4.51)

$y_2 = 1$: $\Lambda_2 \frac{\partial \theta}{\partial y_2} = \xi^* - \eta^*$ (4.52)

Oberfläche ξ^*:

$y_2 = 1$: $c = c_{gr}$ (4.53)

Für die Funktion $c_{gr}(\theta_\xi)$ gilt außerdem die Beziehung (4.1). Das Gleichungssystem (4.40) bis (4.53) gilt für beliebige Anströmung der Oberfläche. Die Strömung hat auf die Berechnung der Schicht nur Einfluß über die Wärmestromdichte q_ξ an der Oberfläche und damit über die Damköhler-Zahl $Da = k_o \, b_{1\eta}^{\,2} (T_\eta - T_k)^2 / q_\xi^{\,2}$.

Die Energiebilanz (4.45) an der Phasengrenze kann ersetzt werden durch die Beziehung

$$P_1(\theta=o)(-\frac{d\xi^*}{d\tau}) [\int_o^1 \Omega_1 d\theta + Ph + \int_1^{\theta_\xi} \Omega_2 d\theta + (1-c_{gr}) Hl = 1 , \quad (4.54)$$

die aus der Integration aller Energiebilanzen über die gesamte Ablationsschicht entsteht und im Anhang (Abschn. 11.1 B) hergeleitet ist. Gl.(4.54) gestattet die Berechnung der Ablationsgeschwindigkeit $d\xi^*/d\tau$ ohne Kenntnis des Verlaufs von Temperatur und Massenanteil; es geht nur die Oberflächentemperatur θ_ξ ein.

die Nonlinear Successive Overrelaxation [73]. Die Gleichungen werden zu Gruppen zusammengefaßt und für jede Gruppe ein Überrelaxationsfaktor eingeführt. Die Anfangswerte für die Relaxation werden aus den Ergebnissen der letzten zwei Zeitschritte linear extrapoliert; zu Beginn der Rechnung sind sie durch die Anfangsbedingung konstanter Ausgangstemperatur vorgegeben.

Die temperaturabhängigen Stoffwerte werden zusammen mit den Temperaturen, Geschwindigkeiten und Massenanteilen quasisimultan iterativ berechnet. Ableitungen der Dichte und der Wärmeleitfähigkeit werden also diskretisiert und die an den Stützstellen gültigen Stoffwerte in jeder Iteration des Relaxationsverfahrens neu berechnet.

Am Anfang der Zeitstufe II, also bei Entstehung der amorphen Schicht 2, entstehen numerische Schwierigkeiten durch die sehr kleine Schichtdicke. Es zeigte sich, daß die Stabilität und die Konvergenz des Relaxationsverfahrens an dieser Stelle dadurch entscheidend verbessert werden konnten, daß der Überrelaxationsfaktor zur Berechnung der Temperaturen in der Schicht 2 anfangs gleich 1,95 gesetzt und nach einer vorgegebenen Funktion mit zunehmender Schichtdicke bis auf den Wert 1,0 verkleinert wurde.

Bei quasistationärer Ablation gehen die partiellen in gewöhnliche Differentialgleichungen über durch Streichen der zeitabhängigen Terme. Die Diskretisierung und Lösung des algebraischen Gleichungssystems erfolgt jedoch wie im instationären Fall.

Eine Abschätzung des Diskretisierungsfehlers erhält man, wenn man die Rechnung mit veränderlicher Schrittweite Δy durchführt und anschließend die Ablationsgeschwindigkeit und andere Größen über Δy aufträgt. Für $\Delta y \to 0$ gehen die Differenzenquotienten über in die Differentialquotienten. Wird die Kurve also extrapoliert auf $\Delta y \to 0$, so stellt der Unterschied zwischen der Größe bei endlichem Δy und dem extrapolierten Wert den Diskretisierungsfehler dar. Eine Anwendung dieses Verfahrens ergab bei der Wahl von $\Delta y_0 = 1/80$ und $\Delta y_2 = 1/80$ (das entspricht einer Gesamtanzahl von 162 Stützstellen) einen Fehler in der Ablationsgeschwindigkeit $d\xi/dt$ von 0,1 %, in der Oberflächentemperatur T_ζ von 0,5 % und in der Eindringtiefe $\xi - \zeta$ von etwa 1 %.

Die Anfangswerte für das Relaxationsverfahren liefert eine Näherungslösung. Hierbei wird die Ablationsgeschwindigkeit $d\xi^*/d\tau$ aus der über die gesamte Schicht integrierten Energiebilanz (4.54) mit der Vereinfachung konstanter Stoffwerte $\Lambda = P = \Omega = 1$ berechnet. Für den Temperaturverlauf $\theta(y_o)$ in der kristallinen Schicht und die Schichtdicke $\eta^*-\zeta^*$ existiert eine analytische Lösung für konstante Stoffwerte, die im Anhang 11.1 C angegeben ist. Für die Temperaturverteilung in der amorphen Schicht wird der Ansatz einer Exponentialfunktion gemacht. Dieser Ansatz und der Näherungswert für die Schichtdicke $\xi^*-\eta^*$ erfüllen die Randbedingungen (4.50) und (4.52). Außerdem erfüllt der Temperaturanstieg $\partial\theta/\partial y_2$ an der Phasengrenze η^* unter der Annahme konstanter Stoffwerte die Gl.(11.6) die sich aus einer Integration der Energiebilanzen ergibt. Die Oberflächentemperatur wird durch die Korrelation (7.6) vorgegeben.

6. Vergleich mit Messungen und bisherigen Rechnungen

6.1 Messungen der quasistationären Ablation

Es liegt eine Reihe von Meßwerten aus PTFE-Ablationsversuchen im Plasmakanal vor. Bei diesen Versuchen werden zylindrische PTFE-Proben mit einer meist flachen Stirnseite dem Plasmastrahl ausgesetzt. Bei der Anströmung handelt es sich um eine Hyperschallströmung. Im Mittelpunkt der Stirnseite, in dem die Verschiebung der Oberfläche infolge der Ablation gemessen wird, liegt eine Staupunktanströmung vor.

Bei den meisten Versuchen wurde die Ablation an dicken Proben (mehrere cm) und über einen längeren Zeitraum von der Größenordnung 1 min und darüber gemessen. Nach einem kurzen instationären Anfangsvorgang stellt sich dann der Grenzfall quasistationärer Ablation ein. Die Ablationsgeschwindigkeit (Geschwindigkeit der Oberfläche) hat also einen Grenzwert erreicht und die Temperaturverteilung hat für einen Beobachter auf der Oberfläche eine konstante Form angenommen und verschiebt sich mit Ablationsgeschwindigkeit in den Körper hinein. Von Randregionen, in denen die Probe schneller ablatiert, abgesehen wird der in der Probe ablaufende Wärme- und Stofftransport als eindimensional angesehen und die Ablationsgeschwindigkeit und Temperaturverteilung nur in der Achse des zylindrischen Körpers gemessen.

Der in dem Modell vorgegebene Wärmestrom q_ξ an der Oberfläche ist nicht meßbar. Statt dessen stehen als Eingangsgrößen für die Rechnung Druck, Temperatur und Geschwindigkeit der Anströmung zur Verfügung. Für den im Folgenden durchgeführten Vergleich mit Messungen der Ablationsrate bei quasistationärer Ablation in einer Luftanströmung wurde deshalb die Berechnung der Ablationsschicht gekoppelt mit der Berechnung des geraden Verdichtungsstoßes und mit einfachen Grenzschichtbeziehungen, die den Wärmestrom q_ξ liefern. Diese zusätzliche Rechnung umfaßt folgende Schritte:

1. Für die gegebenen Werte der Temperatur und des Druckes wird die Dichte nach der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases mit der Molmasse der Luft nach Baehr et al. [57] berechnet und

die Enthalpie einer Tabelle [57] entnommen.

2. Aus den damit bekannten Daten vor dem geraden Verdichtungsstoß werden die Daten nach dem Stoß aus den Erhaltungssätzen für Masse, Impuls und Energie [58] und der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung nach Jischa [59] berechnet. Die thermische und kalorische Zustandsgleichung berücksichtigen die Gleichgewichtsdissoziation und -ionisation der Luft und können durch die von Lighthill (für die Dissoziation) und von Duclos(für die Ionisation) vorgeschlagenen Vereinfachungen explizit angegeben werden.

3. Unter Vernachlässigung der geringen Nachverdichtung werden Druck, Temperatur und Dichte, sowie die Dissoziationsgrade und der Ionisationsgrad im Staupunkt ihren Werten nach dem Stoß gleichgesetzt. Die Stauenthalpie folgt aus dem Energieerhaltungssatz zu $h_s = h_2 + u_2^2/2$; dabei bedeuten die Indizes s im Staupunkt, 2 nach dem Stoß.

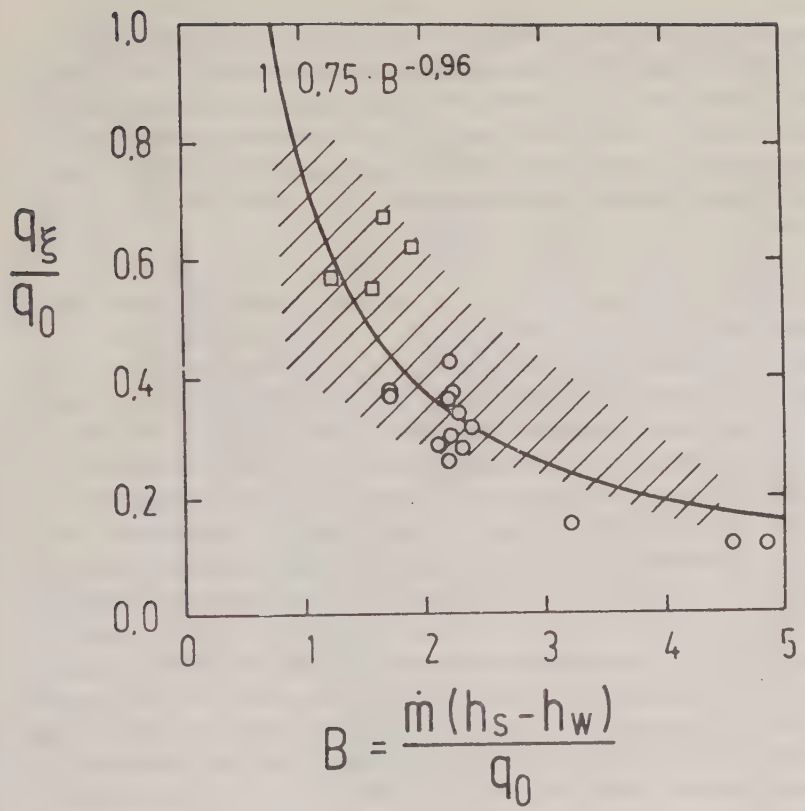
4. Die an eine nicht ablatierende Wand gleicher Temperatur wie die ablatierende übertragene Wärmestromdichte q_o kann nach der von Fay und Riddell [60] für den Wärmeübergang in dissoziierter Luft am Staupunkt angegebenen Gleichung berechnet werden [61]. Die dabei benötigten Werte der Viskosität wurden nach der Formel von Wilke [62] mit den Werten für die reinen Komponenten nach [63] berechnet. Ferner wurden Pr = 0,71 und Le = 1,31 gesetzt.

5. Die durch das Einblasen der Ablationsprodukte in die Grenzschicht bewirkte Änderung des an die Ablationsschicht übertragenen konvektiven Wärmestromes wird nach einer Korrelation berechnet, die Hiester und Clark [64] nach Ablationsmessungen an PTFE-Proben aufgestellt haben

$$\frac{q_\xi}{q_o} = 0{,}75 \cdot B^{-0{,}96} \qquad (6.1)$$

mit dem Einblasparameter $B = \dfrac{\dot{m}(h_s - h_w)}{q_o}$

und die in Bild 5 mit Meßwerten verglichen wird. Der schraf-



1 ////// NASA SRI Round Robin, 1966 [64]

□ Compton, Winovich, Wakefield, 1962 [65]

○ Vojvodich, Pope, 1965 [66]

Bild 5: Beeinflussung des Oberflächenwärmestromes q_ξ durch die Ablationsrate $\dot{m}$ (PTFE-Ablation, Luft-Staupunktanströmung)

fierte Bereich in Bild 5 gibt Meßpunkte aus vierzehn Versuchsanlagen wieder. Die Abweichung des Wärmestromes q_ξ an die ablatierende PTFE-Oberfläche vom Wärmestrom q_o ohne Ablation wird nicht nur durch die Grenzschichtverdickung bewirkt, sondern auch durch die in der Grenzschicht ablaufenden exothermen Reaktionen der Ablationsprodukte mit der Luft. Für kleine Werte des Einblasparameters B überwiegt dieser Effekt. Daher ist $q_\xi/q_o > 1$ für $B < 0{,}75$.

Messungen der Ablationsrate $\dot{m}$ bei quasistationärer Ablation werden meist dargestellt in einer Auftragung $q_o/\dot{m}$ über $h_s - h_w$, wie sie Bild 6 zeigt. Es bedeutet h_w die Enthalpie der reinen Luft bei Oberflächentemperatur. Der Quotient $q_o/\dot{m}$ wird häufig als effektive Ablationswärme bezeichnet. Die eingetragenen Meßwerte sind in verschiedenen Plasmakanälen in einer hypersonischen Staupunkt-Luft-Anströmung gemacht worden. Da es sich hierbei um Tests für Wiedereintrittskörper handelte, wurden Temperatur und Druck der Anströmung nach den Werten der Erdatmosphäre in verschiedener Höhe variiert, die deshalb hier als Parameter gewählt wurde. Die durchgezogenen gekrümmten Kurven geben das Ergebnis der Rechnung für verschiedene Höhen wieder und entstanden durch Variation der Anströmgeschwindigkeit. Die Temperaturen und Drucke zu den verschiedenen Höhen wurden der Tabelle [68] entnommen. Wie man sieht, hat die Höhe kaum einen Einfluß. Auch die Meßwerte zeigen keine systematische Änderung mit der Höhe. Alle gerechneten Kurven liegen innerhalb des schraffierten Bereiches der Messungen aus der round-robin-Versuchsreihe, die das Stanford Research Institute im Auftrag der NASA ausgewertet hat. Die unterbrochene Kurve wird von den Autoren der Auswertung als Ausgleichskurve für die Meßwerte im schraffierten Bereich angegeben. Der Nasenradius, der in die Berechnung des Wärmestromes q_o nach Fay und Riddell eingeht, hat keinen Einfluß auf den Verlauf der Kurven bei dieser Auftragung. Rechnungen mit $R_N = 2{,}5$ cm und $R_N = 50$ cm lieferten in Bild 6 nur Abweichungen innerhalb der Strichstärke.

Die Überprüfung eines gerechneten Temperaturprofils durch Vergleich mit Thermoelementmessungen von Kindler [69] wird in Bild 7 gezeigt. Kindler hat in einer zylindrischen Probe mit flacher Stirnseite in unmittelbarer Nähe und in Richtung der Zylinderachse vier Bohrungen angebracht, in die Thermoelemente in unterschiedlichem Abstand von der Oberfläche eingelassen wurden. Die

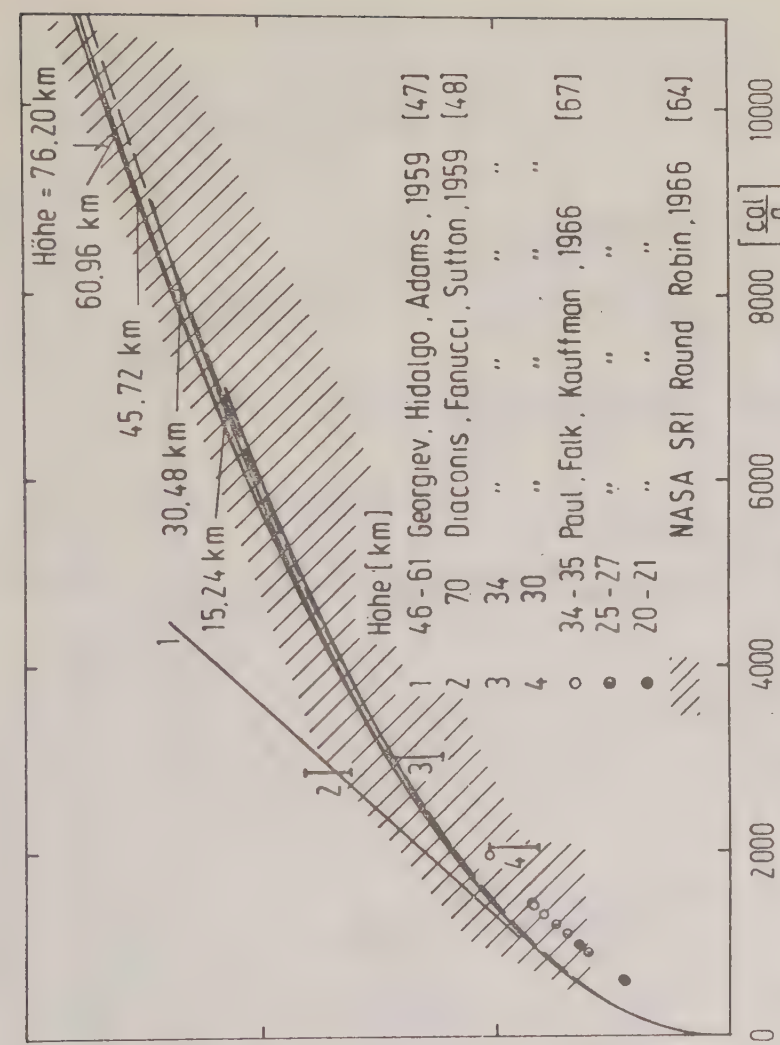


Bild 6: Vergleich der berechneten effektiven Ablationswärme $q_o/\dot{m}$ mit Meßwerten (quasistationäre Ablation)

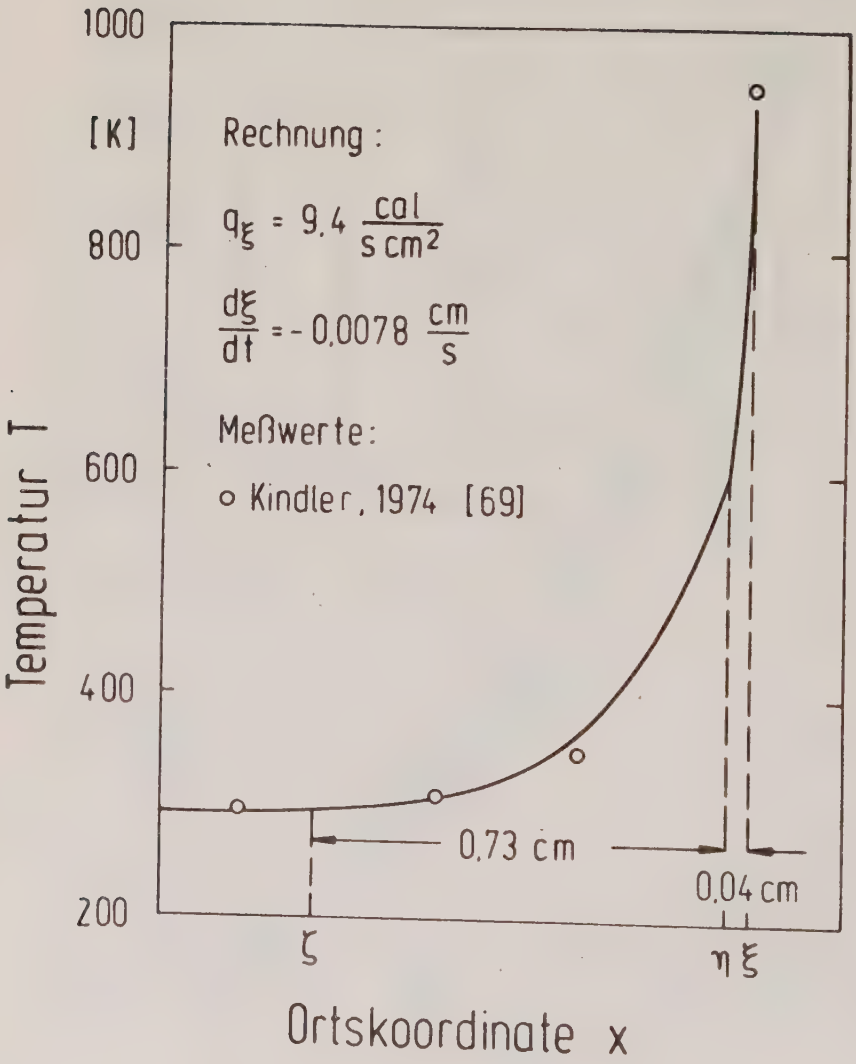


Bild 7: Temperaturprofil und Schichtdicken bei quasistationärer Ablation: Rechnung und Meßwerte bei gleicher Ablationsgeschwindigkeit $d\xi/dt$

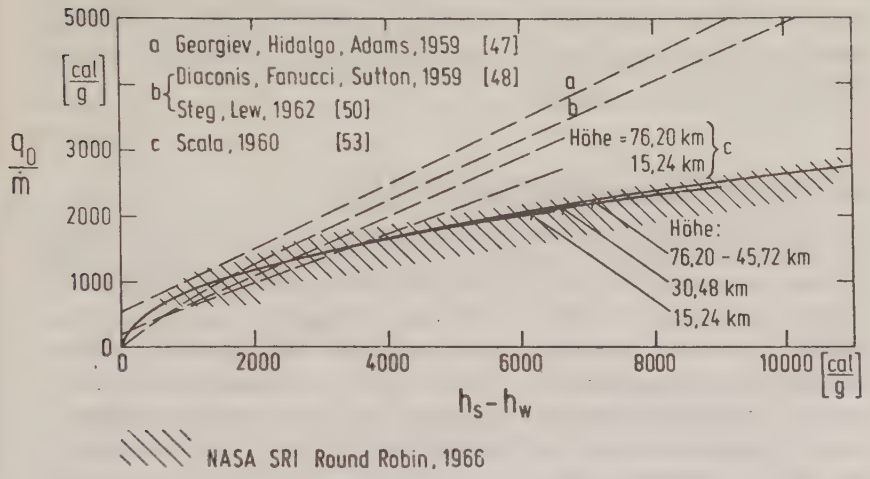


Bild 9: Vergleich der vorliegenden mit bisherigen Berechnungen der quasistationären Ablation (schraffierter Bereich: Meßwerte)

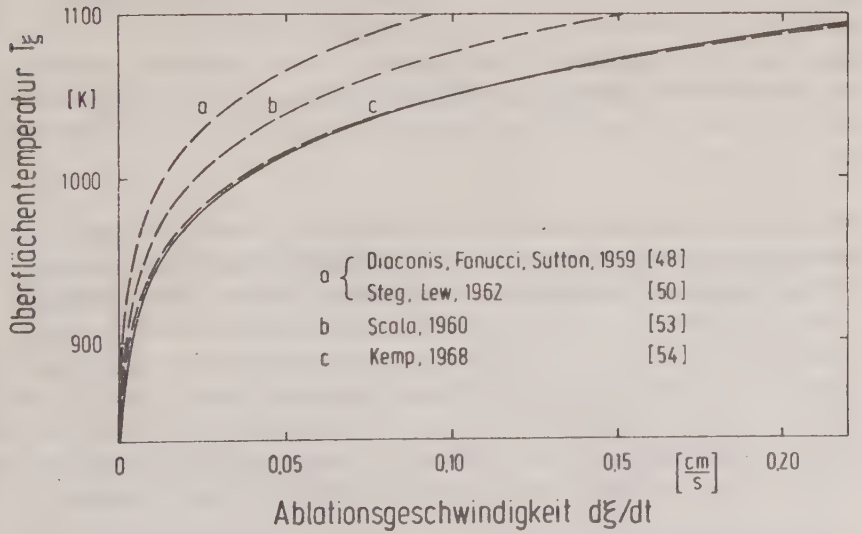


Bild 10: Vergleich bisher verwendeter Formeln für die Oberflächentemperatur mit der vorliegenden Rechnung.

bestimmen. Drei dieser Formeln (unterbrochene Kurven) werden in Bild 10 mit der numerischen Rechnung verglichen. Wie man sieht, gibt die Formel von Kemp [54] recht genau die numerische Lösung wieder.

6.3 Messungen der instationären Ablation

Als einzige Meßwerte der instationären PTFE-Ablation, mit denen ein Vergleich berechneter Temperaturverteilungen sinnvoll ist, liegen diejenigen von Clark [70] vor. Clark hat nur während des instationären Anfangsvorgangs der Ablation über einige Sekunden Meßdauer die Temperaturverteilung in der Ablationsschicht gemessen. Dementsprechend ist die Dicke der von ihm verwendeten Ablationsschichten sehr gering. Er hat 0,1 cm dicke Schichten aus Folien zusammengeschweißt und dazwischen Thermoelemente von 0,0025 cm Dicke eingelassen, die in Abständen von 0,0125 cm den Temperaturverlauf erfassen. Die Schicht wurde auf ein Trägerblech geklebt. Der Durchmesser dieser Probe betrug 6,25 cm, also das 62-fache der Schichtdicke. Die Vorgänge in der Schicht können daher in guter Näherung als eindimensional angesehen werden. Der kurze zeitliche Abstand der Messungen (0,1 s) ermöglicht zudem die Interpolation eines Temperaturprofiles zu einer vorgegebenen Zeit und damit einen direkten Vergleich mit einem berechneten Profil.

Eine Schwierigkeit ergab sich beim Vergleich daraus, daß sich die Abstände der Thermoelemente von der Rückwand, die für den kalten Zustand angegeben sind, während der Messung durch thermische Ausdehnung vergrößern. Es wurde deshalb für jeden Meßpunkt der Abstand von der Rückwand neu berechnet, wobei für die Dichte die in Abschn. 11.2 angegebenen Gleichungen verwendet wurden und das Temperaturprofil als Polygonzug durch die Meßpunkte konstruiert wurde. Unter Vernachlässigung des Einflusses thermischer Spannungen ergibt sich für den Abstand L eines Thermoelementes von der Rückwand

$$L = \int_0^{L_o} \sqrt[3]{\frac{\rho_o}{\rho(T(x))}}\, dx \quad , \tag{6.2}$$

dabei sind L_o und ρ_o die Werte im kalten Zustand. Dieses Integral

ist elementar nicht lösbar und wurde nach der Simpson-Formel numerisch integriert.

Entsprechend den Bedingungen bei Clark wurde das Gleichungssystem (4.1), (4.19) bis (4.35) in zwei Punkten geändert bzw. ergänzt:

1. Das Trägerblech für die Schicht wird als Wärmespeicher mit einer über die Dicke konstanten Temperatur berücksichtigt. Die Randbedingung an der Rückseite der Schicht lautet

$$x = 0 : \quad C_{ws} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} \tag{6.3}$$

$$\text{mit } C_{ws} = \int_{\delta_{ws}} \rho_{ws}\, c_{ws}\, dx = \rho_{ws}\, c_{ws}\, \delta_{ws} = 0{,}0254 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2\text{K}} \quad .$$

Die Randbedingung (4.21) wird daher ersetzt durch

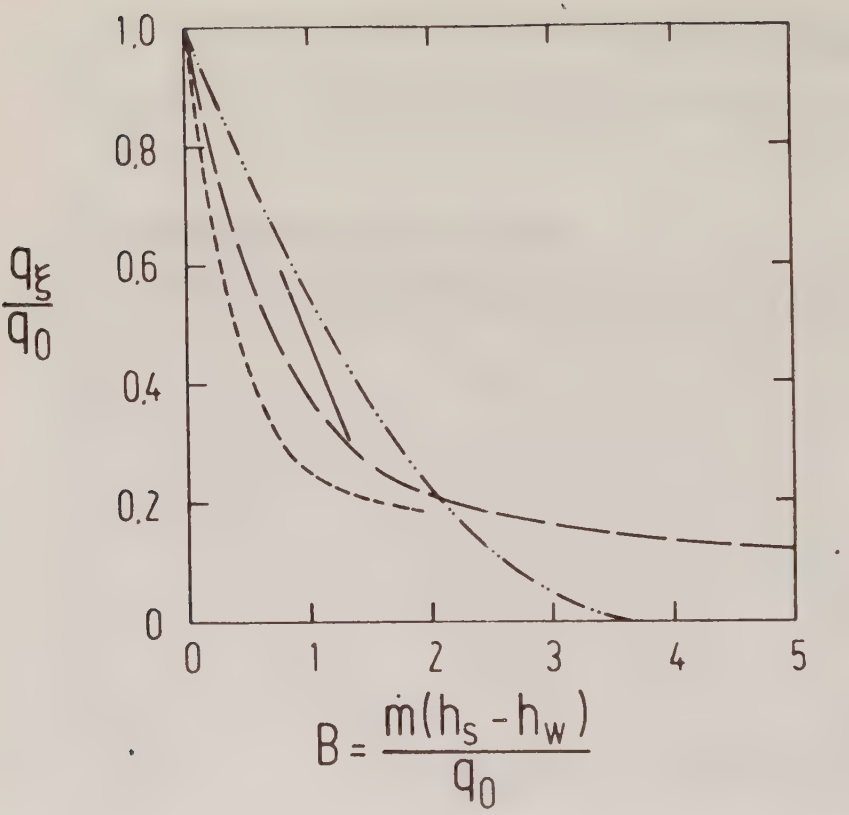
$$y_1 = 0 : \quad \Lambda_1 \frac{\partial \theta}{\partial y_1} = \eta^* \, Sp \, \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \tag{6.4}$$

$$\text{mit der Kennzahl } Sp = \frac{C_{ws}}{\rho_{1\eta}\, c_{1\eta}\, x_o} \quad .$$

2. Clark gibt zur Anströmung nur die Stauenthalpie h_s und den Wärmestrom q_{ok} an eine nicht ablatierende, kalte Wand an, den er mit einem Kalorimeter gemessen hat. Dieser Wärmestrom bleibt während des Ablationsvorganges konstant. Aus der Beziehung

$$\frac{q_o}{q_{ok}} = \frac{h_s - h_w(T_\xi)}{h_s - h_w(T_{Kal})} \tag{6.5}$$

ergibt sich der Wärmestrom q_o an eine nicht ablatierende Wand der gleichen Oberflächentemperatur T_ξ wie die ablatierende; dabei bedeuten h_w die Enthalpie des anströmenden Gases an der Oberfläche der Ablationsschicht und T_{Kal} die Temperatur des Kalori-



-------- Luikov et al., 1969	N_2, Ar	[37]
— — — Vojvodich, Pope, 1965	N_2	[66]
——— Nomura, 1968	N_2	[36]
—·—·— Marvin, Pope, 1967	N_2, CO_2, H_2, Ar	[72]

Bild 11: Beeinflussung des Oberflächenwärmestromes q_ξ durch die Ablationsrate $\dot{m}$ (PTFE- Ablation, Staupunktanströmung mit Inertgas)

meters. Clark hat für die Anströmung Argon verwendet. Die Enthalpie von Argon ergibt sich aus $h = 2{,}5\ RT/M_{Ar}$ [71]. Die Verminderung des Wärmestromes durch Einblasen der Ablationsrate in die Grenzschicht wird nach einer Korrelation berechnet, die nach PTFE-Ablationsmessungen in inerten Gasen aufgestellt wurde. In Bild 11 sind mehrere Korrelationen dargestellt. Der auf der Abzisse aufgetragene Einblasparameter B überschreitet bei den Versuchen von Clark eine obere Grenze von 1,3 nicht. Es konnte daher die als durchgezogene Kurve dargestellte einfache Korrelation von Nomura [36]

$$\frac{q_\xi}{q_o} = 1 - 0{,}52 \cdot B \qquad (6.6)$$

verwendet werden. Der mit den Gln.(6.5) und (6.6) berechnete Oberflächenwärmestrom q_ξ ist durch den Einfluß der Oberflächentemperatur $T_\xi(t)$ und der Ablationsrate $\dot{m}(t)$ also eine Funktion der Zeit.

Von dreizehn Ablationsversuchen, die mit dem vorliegenden Modell nachgerechnet wurden, sind vier in den Bildern 12 bis 15 dargestellt. Die Kurven geben die gerechneten Temperaturverläufe zu verschiedenen Zeiten wieder, die Kreise die Meßwerte von Clark. Die Anzahl der Meßpunkte je Kurve nimmt mit der Zeit ab, da bei der Annäherung der Oberfläche an das Thermoelement durch dessen räumliche Ausdehnung und den starken Temperaturanstieg nahe der Oberfläche unkontrollierte Wärmeleitvorgänge ablaufen und den Meßwert verfälschen. Die Meßwerte reichen jedoch in Bild 12 weit in die amorphe Schicht hinein und bestätigen bei allen vier Versuchen recht gut den gerechneten Temperaturverlauf. Die Abweichungen sind offensichtlich nicht systematisch und liegen in der Größenordnung der Meßgenauigkeit.

Das in Abschn. 4. dargelegte Modell wird also durch Messungen der instationären und der quasistationären Ablation bestätigt. Es gibt nicht nur die an der Oberfläche in Erscheinung tretenden Größen wie die Ablationsrate und die Oberflächentemperatur, sondern auch den Temperaturverlauf im Inneren der Schicht im Rahmen der Meßgenauigkeit wieder. Durch dieses Ergebnis werden ebenfalls die verwendeten Stoffwerte und reaktionskinetischen Daten bestätigt.

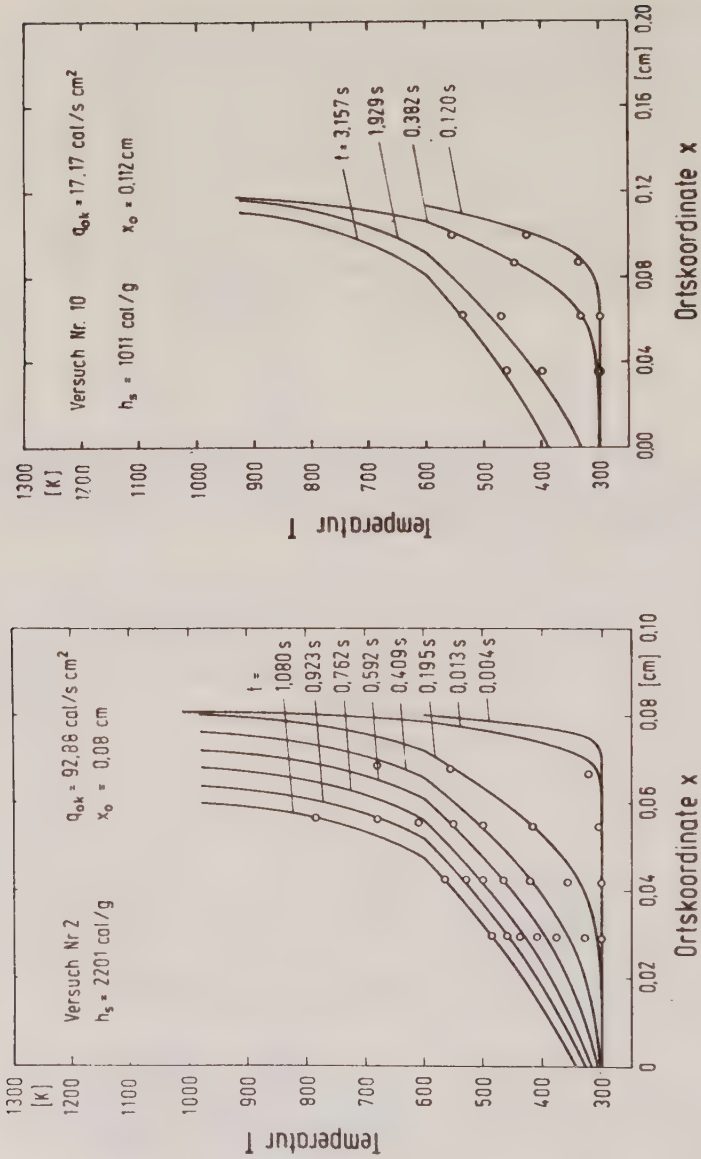
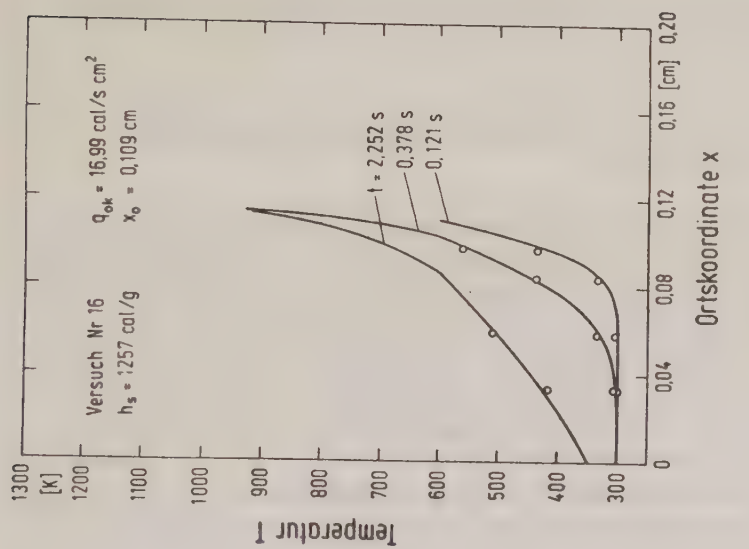


Bild 12 und 13: Vergleich berechneter Temperaturprofile bei instationärer Ablation mit Messungen von Clark [70]



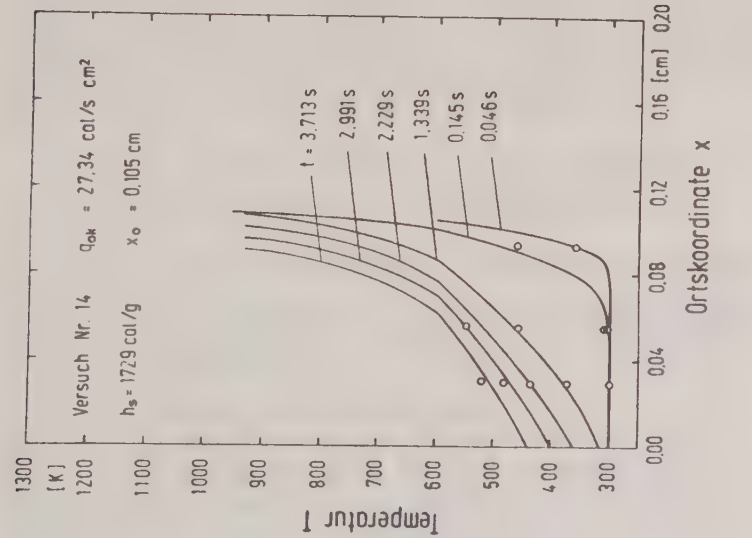


Bild 14 und 15: Vergleich berechneter Temperaturprofile bei instationärer Ablation mit Messungen von Clark [70]

7. Verhalten von PTFE-Ablationsschichten unter verschiedenen Bedingungen

7.1 Der Einfluß der temperaturabhängigen Dichte und der Reaktionsordnung

Wenn man die thermische Ausdehnung des Ausgangsmaterials vernachlässigt, so verschwinden wegen $w_1 = w_2 = 0$ die konvektiven Terme in den Bilanzen am Volumelement für die Energie und die Masse des Polymers. Es entfällt die simultane Lösung der (allgemeinen) Massenbilanzen, der Rechenaufwand wird also deutlich reduziert. Um den Fehler zu verdeutlichen, der durch die Vernachlässigung der thermischen Ausdehnung entsteht, wurde die Berechnung quasistationärer Ablation mit $w_1 = w_2 = 0$ durchgeführt. Die Abweichungen der Ablationsgeschwindigkeit $d\xi/dt$, der Oberflächentemperatur T_ξ und der Schichtdicken $\eta-\zeta$ und $\xi-\eta$ von der Rechnung mit dem vollständigen Modell sind in der ersten Spalte der Tabelle 7.1 aufgeführt. Die Ablationsgeschwindigkeit bleibt unverändert. Das ist zu erwarten, denn wie die für quasistationäre Ablation gültige integrierte Energiebilanz (11.10) zeigt, hängt die Ablationsgeschwindigkeit nur von der Ausgangs-

Tabelle 7.1: Einfluß der temperaturabhängigen Dichte und der Reaktionsordnung

Abweichungen von der Rechnung mit vollständigem Modell in %

bei	Vernachlässigung der thermischen Ausdehnung	Annahme konstanter Dichte	Annahme einer Reaktion 0. Ordnung
$d\xi/dt$:	0	- 18,2	0,06
T_ξ:	- 0,8	- 0,6	- 2,8
$\eta-\zeta$:	1,3	0	0,1
$\xi-\eta$:	-35,8	0,6	-23,5

(Quasistationäre Ablation, $q_\xi = 20$ cal/s cm^2, $T_k = 293$ K)

dichte $\rho_1(T_k)$, nicht aber von der Funktion $\rho(T)$ ab. Die Dichte ξ-η der amorphen Schicht weist jedoch einen erheblichen Fehler auf. Bei Annahme einer konstanten Dichte $\rho_1 = \rho_2 = \rho_{1\eta}$, wodurch ebenfalls $w_1 = w_2 = 0$ ist, erhält man, wie die zweite Spalte in Tabelle 7.1 zeigt, genauere Schichtdicken, aber einen großen Fehler in der Ablationsgeschwindigkeit.

Eine weitere Vereinfachung des Gleichungssystems, die den Rechenaufwand deutlich herabsetzt, ist die Annahme einer Reaktion nullter Ordnung für die Depolymerisation. Es entfällt dadurch die Bestimmung des Massenanteils c und damit die simultane Lösung der partiellen Massenbilanz für das Polymer. Die Fehler, die durch diese Annahme entstehen, sind in der dritten Spalte aufgeführt. Die Vereinfachung wirkt sich vor allem bei der Dicke ξ-η der amorphen Schicht aus.

Alle bisherigen Ablationsrechnungen mit Differenzenverfahren [28, 55, 56] umgehen die Lösung der allgemeinen Massenbilanzen und der partiellen Massenbilanz für das Polymer durch Vernachlässigung thermischer Ausdehnungen und Annahme einer Reaktion nullter Ordnung. Die in Tabelle 7.1 angegebenen Fehler lassen dagegen erkennen, daß diese Vereinfachungen mit erheblichen Fehlern verbunden sind und der zusätzliche numerische Aufwand des vorliegenden Modells daher gerechtfertigt ist.

7.2 Untersuchungen der instationären Ablation

In diesem Abschnitt sollen der grundsätzliche Ablauf eines instationären Ablationsvorganges erläutert und anschließend verschiedene Einflüsse und Grenzfälle untersucht werden.

Bild 16 zeigt den Ablationsablauf bei konstantem Wärmestrom q_ξ an der Oberfläche, und zwar im linken Diagramm Temperaturprofile in der Ablationsschicht zu verschiedenen Zeitpunkten. In dem dargestelltem Beispiel ist nach 0,7 s die Oberflächentemperatur gleich der Schmelztemperatur (erstes Temperaturprofil). Neben der kristallinen Schicht bildet sich die amorphe Schicht von der Oberfläche aus. Mit steigender Temperatur setzt in der amorphen Schicht die Depolymerisation ein. Der Zeitpunkt, zu

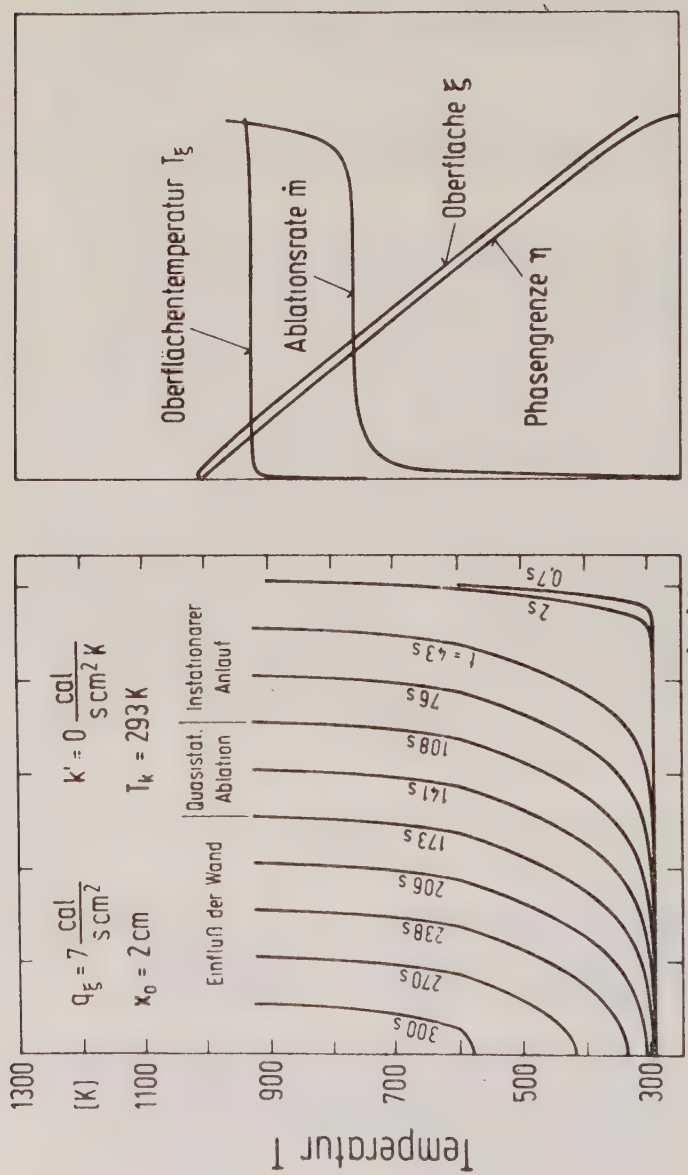


Bild 16: Ablation bei konstantem Wärmestrom: Temperaturprofile in der Ablationsschicht und zeitlicher Verlauf der Oberflächentemperatur, der Ablationsrate und der Koordinaten von Phasengrenze und Oberfläche

dem der Massenanteil c des Polymers an der Oberfläche auf den Grenzwert c_{gr} abgesunken ist, wird nach 2 s erreicht (zweites Temperaturprofil). Bisher hat sich die Schichtdicke durch thermische Ausdehnung vergrößert; von jetzt ab tritt an der Oberfläche der Massenstrom der Depolymerisationsprodukte, die Ablationsrate, auf und führt zu einer Abnahme der Schichtdicke. Wie man dem Verlauf der Temperaturprofile entnimmt, vergrößert sich in einem weiteren instationären Vorgang die erwärmte Schicht unter der Oberfläche.

Nach dem ersten Zeitabschnitt eines instationären Anlaufvorganges ergibt sich bei hinreichend großer Ausgangsschichtdicke schließlich der Grenzfall quasistationärer Ablation. Da der zugeführte Wärmestrom q_ξ konstant ist, nimmt das Temperaturprofil in diesem zweiten Zeitabschnitt asymptotisch eine konstante Form und Eindringtiefe an, wird in diesem Bild also nur zur Wand x=0 hin verschoben. Wie die Energiebilanz (11.10) zeigt, erreicht bei konstantem Wärmestrom q_ξ und quasistationärem Temperaturprofil auch die Ablationsgeschwindigkeit einen Grenzwert.

Wie dem rechten Diagramm in Bild 16 zu entnehmen ist, steigt während des instationären Anlaufvorganges die Ablationsrate $\dot{m}$ steil an und ereicht bei quasistationärer Ablation asymptotisch einen Grenzwert. Die Ablationsrate ergibt sich aus der Beziehung

$$\dot{m} = \rho_\xi (w_{2\xi} - \frac{d\xi}{dt}) \quad . \tag{7.1}$$

Der Verlauf der Oberflächenkoordinate ξ zeigt die anfängliche thermische Ausdehnung der Schicht, dann die Abnahme beim Anwachsen der Ablationsrate. Dabei strebt auch die Dicke $\xi-\eta$ der amorphen Schicht gegen einen Grenzwert. Die Oberflächentemperatur schließlich nimmt nach sehr kurzer Zeit schon einen konstanten Wert an.

Sobald die Temperatur an der Wand ansteigt, beeinflußt die Intensität der rückwärtigen Kühlung den weiteren Verlauf (linkes Diagramm). Hier ist eine adiabate Wand (k'=0) vorgegeben. In diesem dritten Zeitabschnitt steigt die Ablationsrate steil an(rechtes Diagramm) und die Schichtdicke ξ nimmt rascher ab als zuvor.

Das vorliegende Modell ist für einen bestimmten Werkstoff, nämlich PTFE, aufgestellt worden. Für einen anderen Ablator ändern sich nicht nur die Stoffwerte, sondern es muß auch ein anderes Gleichungssystem, das die Ablationsmechanismen dieses Ablators beschreibt, gelöst werden. Dabei entstehen im allgemeinen auch andere Kennzahlen. Von zwölf Einflußgrößen, die das Gleichungssystem in dimensionsbehafteter Form für die instationäre Ablation enthält, sind acht stoffspezifische Größen, deren Werte deshalb konstant sind, und nur vier externe Größen (Oberflächenwärmestrom q_ξ, Ausgangsschichtdicke x_o, Wärmedurchgangskoeffizient k' und Kühlmitteltemperatur T_k). Das Gleichungssystem in dimensionsloser Form enthält dagegen sieben Kennzahlen.Es ist daher bei der Untersuchung der instationären Ablation zweckmäßiger, den Einfluß vierer (dimensionsbehafteter) externer Größen zu untersuchen als sieben Kennzahlen zu variieren.

Im Folgenden wird der Einfluß der Kühlung auf den Ablationsvorgang untersucht. In Bild 17 ist der zeitliche Verlauf der Ablationsrate für verschiedene Wärmedurchgangskoeffizienten k' an der Wand angegeben, Bild 18 zeigt die zugehörigen Verläufe der Oberflächenkoordinate ξ. In diesem Beispiel ist die Schichtdicke so klein gewählt, daß der Grenzfall quasistationärer Ablation nicht erreicht wird. Im ersten Zeitabschnitt des instationären Anlaufs steigt die Ablationrate steil an, der weitere Verlauf hängt von der Kühlung der Wand ab. Bei kleinen Wärmedurchgangskoeffizienten k' der Wand steigt die Ablationsrate weiter an, während sie bei größeren Werten von k' ein Maximum durchläuft und wieder abnimmt. Am Endpunkt der Kurven wurde die Rechnung abgebrochen, weil die innere Phasengrenze η die Wand erreichte. Ist der Wärmedurchgangskoeffizient hinreichend groß, so nimmt die Ablationsrate auf den Wert Null ab. Wie man aus Bild 18 entnimmt, stellt sich in diesem Fall (bei den beiden größten Werten des Wärmedurchgangskoeffizienten) eine konstante Schichtdicke ein. Es wird der Grenzfall stationärer Wärmeleitung erreicht. Der an der Wand abgeführte Kühlstrom ist gleich dem der Oberfläche zugeführten Heizstrom

$$k' \, (T \, (x=o) - T_k) = q_\xi \quad . \tag{7.2}$$

Wenn eine Beschichtung nicht vollständig ablatieren darf, so kann

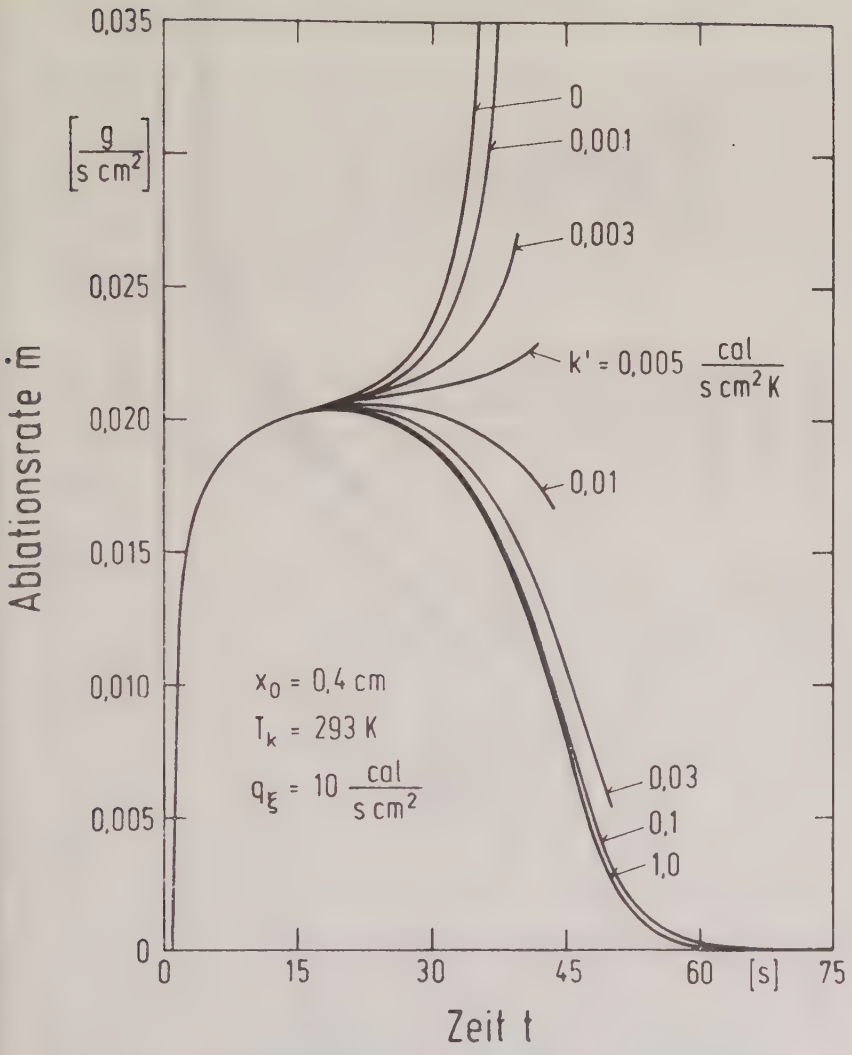


Bild 17: Einfluß der Kühlung auf die Ablationsrate

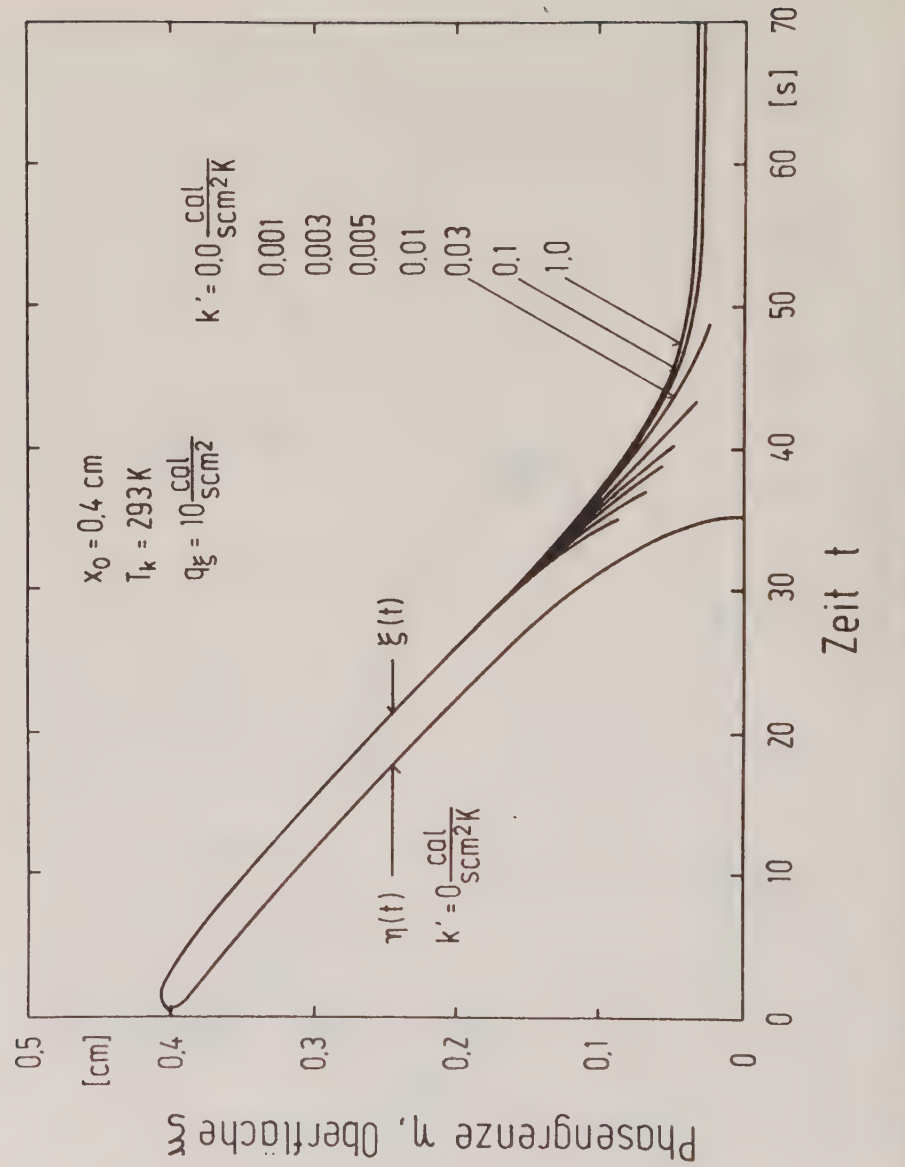


Bild 18: Zeitlicher Verlauf der Oberflächenkoordinate bei unterschiedlicher Kühlung

man aus Gl.(7.2) für einen vorgegebenen Wärmestrom q_ξ den Mindestwert des Wärmedurchgangskoeffizienten bestimmen, wenn man außerdem fordert, daß beispielsweise $T(x=o) \leq T_\eta$ gilt.

Die Schicht ablatiert dabei genau soweit, daß die Oberflächentemperatur auf einen Wert absinkt, unter dem keine merkliche Depolymerisation mehr auftritt (etwa 640 K). Für vorgegebene Werte des Wärmestromes q_ξ, der Kühlmitteltemperatur T_k und des Wärmedurchgangskoeffizienten k' läßt sich das Temperaturprofil bei stationärer Wärmeleitung berechnen. Setzt man die Oberflächentemperatur T_ξ = 640 K, so ergibt sich daraus die stationäre Schichtdicke.

PTFE-Beschichtungen sind also bei hinreichender Kühlung stabil. Nach einem instationären Ablationsvorgang stellt sich eine stationäre Schichtdicke ein, die von der Beheizung und der Intensität der Kühlung abhängt.

Um den Einfluß der Ausgangsschichtdicke zu zeigen, sind in den Bildern 19 und 20 die zeitlichen Verläufe von Ablationsrate und Schichtdicke für verschiedene Ausgangsschichtdicken dargestellt. Bei der Annahme einer stark gekühlten Wand erhält man die in den Bildern 19 a und 20 a , bei Annahme einer adiabaten Wand die in den Bildern 19 b und 20 b dargestellten Kurven. Wie ein Vergleich der Bilder 19a und 19b zeigt, existiert für die Ablationsrate eine in beiden Bildern identische Grenzkurve, die daher unabhängig von der Kühlung der Wand ist. Diese Grenzkurve ist der Verlauf der Ablationsrate bei sehr großer Ausgangsschichtdicke und nähert sich asymptotisch dem quasistationären Grenzwert der Ablationsrate. Nach einem anfänglich gleichen Verlauf aller Kurven nimmt die Ablationsrate infolge der starken Kühlung der Wand (Bild 19 a) wieder ab, und zwar desto eher, je kleiner die Ausgangsschichtdicke ist. Das Maximum der Kurven steigt mit der Ausgangsschichtdicke an, überschreitet aber nicht den quasistationären Grenzwert.

Bei Absinken der Ablationrate auf den Wert Null liegt der Grenzfall stationärer Wärmeleitung vor und die Schichtdicke (Bild 20 a) erreicht einen Endwert. Dieser Wert ist unabhängig von der Ausgangsschichtdicke, wird jedoch bei großen Ausgangsschichtdicken

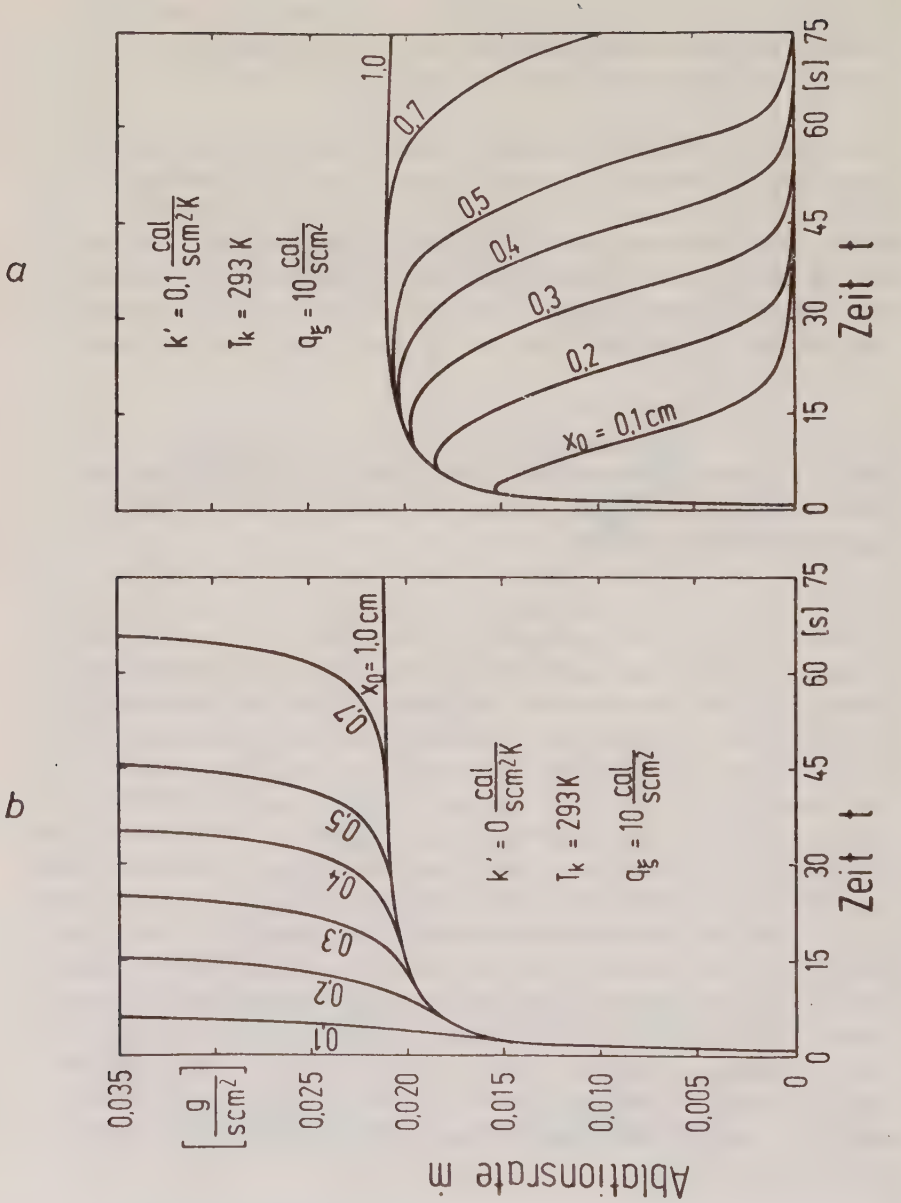
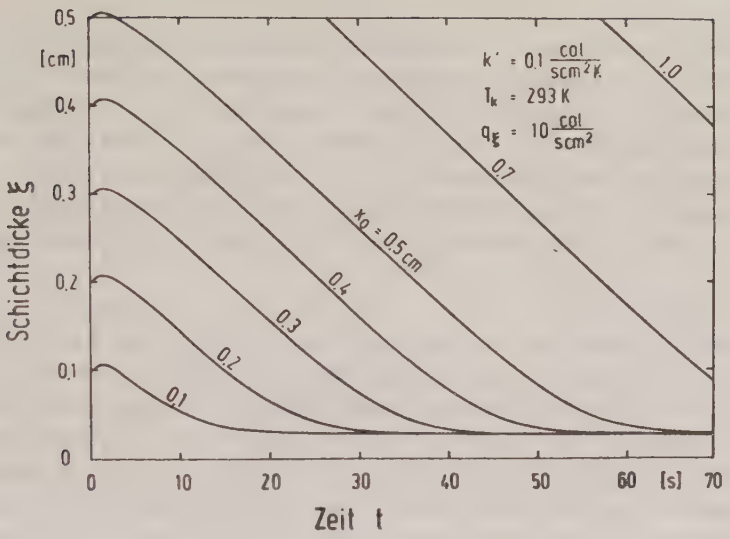


Bild 19: Einfluß der Ausgangsschichtdicke auf die Ablationsrate
a: stark gekühlte Wand, b: adiabate Wand

a



b

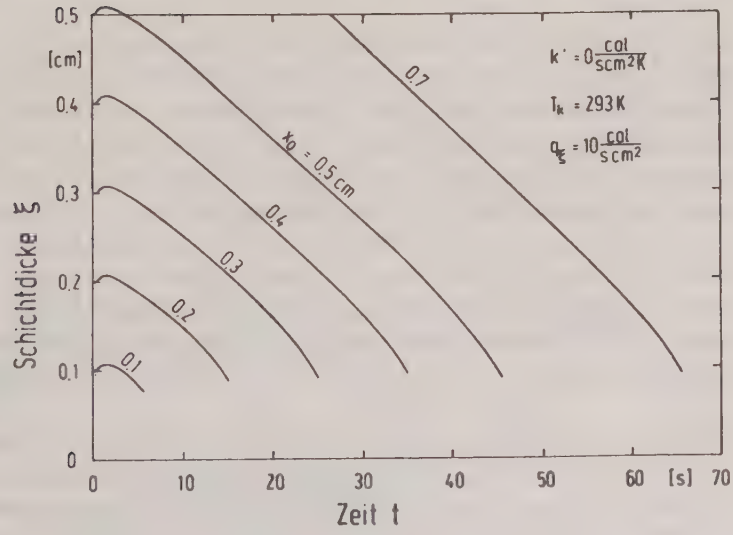


Bild 20: Zeitlicher Verlauf der Schichtdicke bei verschiedenen Anfangswerten
a: stark gekühlte Wand, b: adiabate Wand

später erreicht als bei kleinen.

Ablationsschichten auf einer adiabaten Wand (Bild 19 b und 20 b) ablatieren demgegenüber vollkommen. In erster Näherung ist die Standzeit der Schicht proportional der Ausgangsschichtdicke. Anders als bei der gekühlten Schicht kommt es hier am Ende des Ablationsvorganges zu einer Beschleunigung der Ablation durch die Wärmeundurchlässigkeit der Wand. Die Rechnung wurde im Endpunkt der Kurven in Bild 20 b wegen $\eta \to 0$ abgebrochen.

Bild 21 zeigt den Verlauf der Schichtdicke über der Zeit bei unterschiedlichen, aber konstanten Wärmeströmen an der Oberfläche. Die Schichtdicke nimmt anfänglich durch thermische Ausdehnung zu, denn die Temperatur muß erst über 640 K ansteigen, bevor die Depolymerisation einsetzt. Da dieser Wärmeleitvorgang bei kleinen Wärmeströmen länger dauert und deshalb eine größere Schicht unter der Oberfläche durchwärmt wird, ist auch die thermische Ausdehnung stärker als bei großen Wärmeströmen.

Bei allen Kurven ist der Wärmedurchgangskoeffizient k' an der Wand relativ groß, die Schicht wird also stark gekühlt. Jedoch reicht die Kühlung bei großen Wärmeströmen an der Oberfläche nicht aus, die zugeführte Wärme abzutransportieren. Die Schichtdicke nimmt bis auf den Wert Null ab; die Schicht ablatiert also vollkommen. Bei kleineren Wärmeströmen (q_ξ = 10 und 15 cal/s cm^2) ergibt sich jedoch der Grenzfall stationärer Wärmeleitung. Die Schichtdicke nähert sich asymptotisch einem Grenzwert. Zugeführter Wärmestrom und abgeführter Kühlstrom sind gleich. Der Grenzwert der Schichtdicke hängt vom zugeführten Wärmestrom ab.

In dieser Auftragung der Schichtdicke über der Zeit ist die Steigung der Kurven gleich der Ablationsgeschwindigkeit. Ihr Betrag nimmt mit dem Wärmestrom zu. Mit der Ablationsgeschwindigkeit steigt auch die Ablationsrate, deren Verlauf mit der Zeit in Bild 22 dargestellt ist. Mit zunehmendem Wärmestrom verläuft der Ablationsprozeß mit größeren Ablationsraten, aber in kürzerer Zeit. Die Fläche unter den Kurven, die die ablatierte Masse je Flächeneinheit darstellt, muß in erster Näherung wegen der gemeinsamen Ausgangsschichtdicke gleich sein.

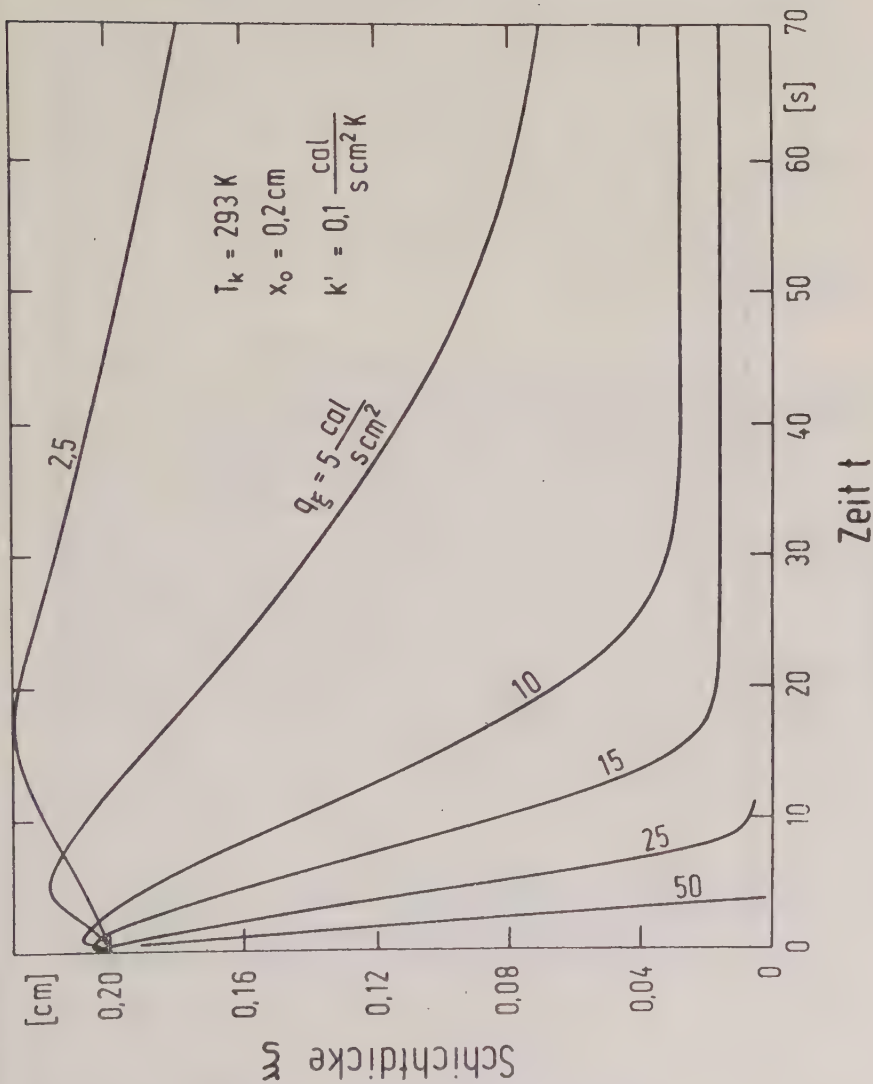


Bild 21: Verlauf der Schichtdicke bei unterschiedlicher Beheizung der Oberfläche

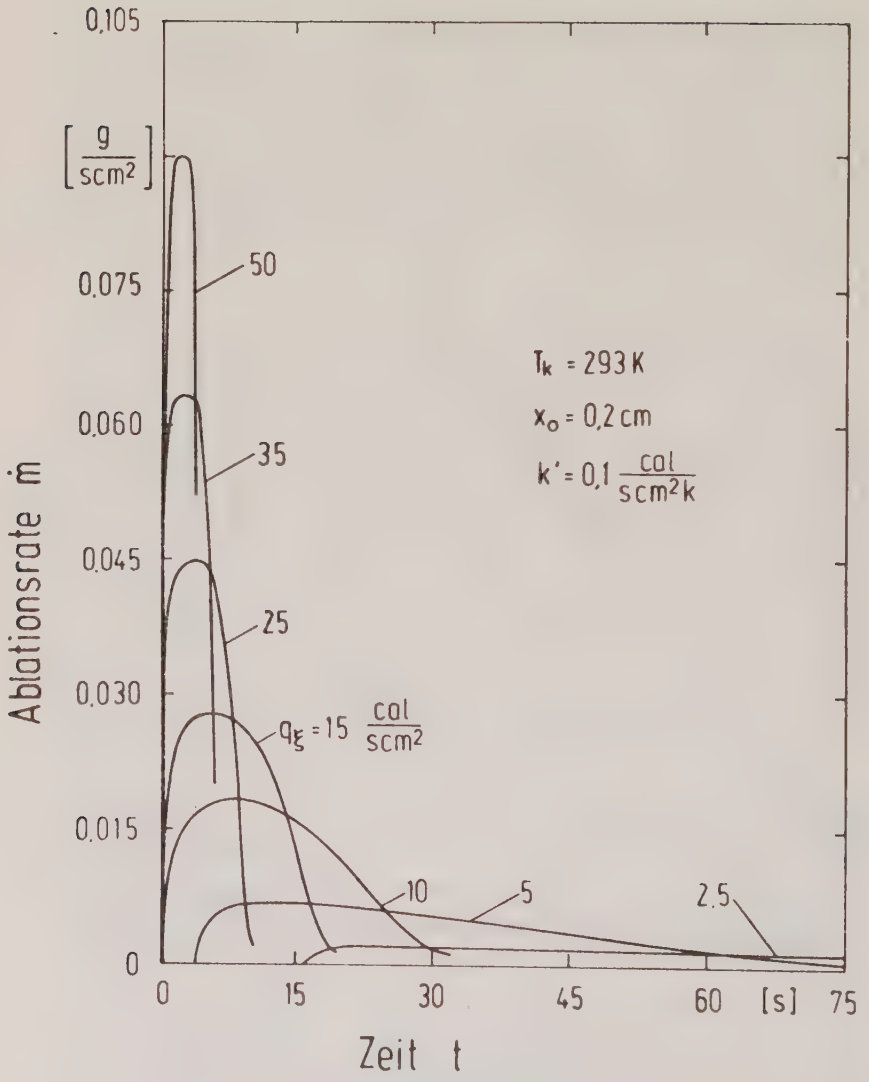


Bild 22: Einfluß des Wärmestromes an der Oberfläche auf die Ablationsrate

7.3 Der quasistationäre Grenzfall

Im Grenzfall quasistationärer Ablation vermindert sich die Anzahl der Kennzahlen von sieben (bei instationärer Ablation) auf fünf (vgl. Abschn. 4.2). Die in ihnen enthaltenen Größen sind jedoch in der Mehrzahl Stoffwerte. Nur zwei sind als Einflußgrößen veränderlich: die Ausgangstemperatur T_k der Schicht und der Wärmestrom q_ξ an der Oberfläche. Es werden daher bei der Untersuchung der quasistationären Ablation nicht die fünf Kennzahlen, sondern diese zwei dimensionsbehafteten Größen als Parameter gewählt.

In Bild 23 sind in dimensionsloser Form die Temperaturprofile und die Verläufe des Massenanteils des Polymers für eine Ausgangstemperatur der Schicht von T_k = 293 K aufgetragen. Vom Oberflächenwärmestrom q_ξ, der als Parameter auftritt, hängt als einzige der fünf Kennzahlen die Damköhler-Zahl Da ab. Die Damköhler-Zahl beeinflußt jedoch nur die Lösung $\theta(y_2)$ und $c(y_2)$ in der amorphen Schicht, nicht aber die Lösung $\theta(y_o)$ in der kristallinen Schicht, wie das Gleichungssystem in Abschn. 4.2 zeigt. Damit ist also $\theta(y_o)$ von q_ξ unabhängig und nur durch eine einzelne Kurve in Bild 23 dargestellt. Die unterbrochene Kurve zeigt eine analytische Lösung der Energiebilanz (4.41) für konstante Stoffwerte $\Lambda_1 = P_1 = \Omega_1 = 1$, die im Anhang, Abschn. 11.1 C, hergeleitet ist. Die vereinfachende Annahme konstanter Stoffwerte führt zu einem Fehler von über 10 % in der Temperatur θ.

Die Temperatur in der amorphen Schicht steigt mit dem Wärmestrom. Der dimensionslose Temperaturgradient $\partial\theta/\partial y_2$ ist an der Oberfläche in erster Näherung konstant, denn aus (4.52) folgt

$$\left[\frac{\partial\theta}{\partial y_2}\right]_{y_2=1} \sim \xi^*-\eta^* \sim q_\xi(\xi-\eta) \cdot \qquad (7.3)$$

und die Schichtdicke $\xi-\eta$ ist, wie man in Bild 24 sieht, angenähert umgekehrt proportional dem Wärmestrom: $\xi-\eta \sim 1/q_\xi$.

Die Schichtdicken $\xi-\eta$ und $\eta-\zeta$, die Temperatur T_ξ der Oberfläche und die Ablationsgeschwindigkeit $d\xi/dt$ sind nur Funktionen des Wärmestromes q_ξ und der Ausgangstemperatur T_k und können den Bildern 24 bis 26 entnommen werden. Wie nach dem exponentiellen reak-

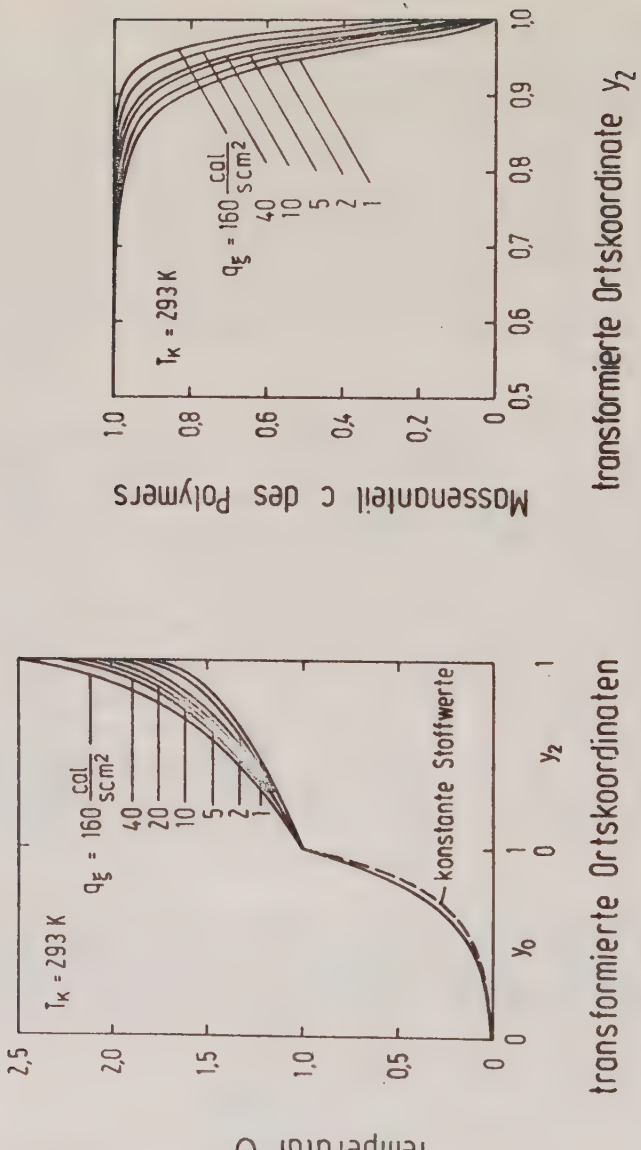


Bild 23: Verlauf von Temperatur und Massenanteil bei quasistationärer Ablation. Unterbrochene Kurve: analytische Lösung für konstante Stoffwerte

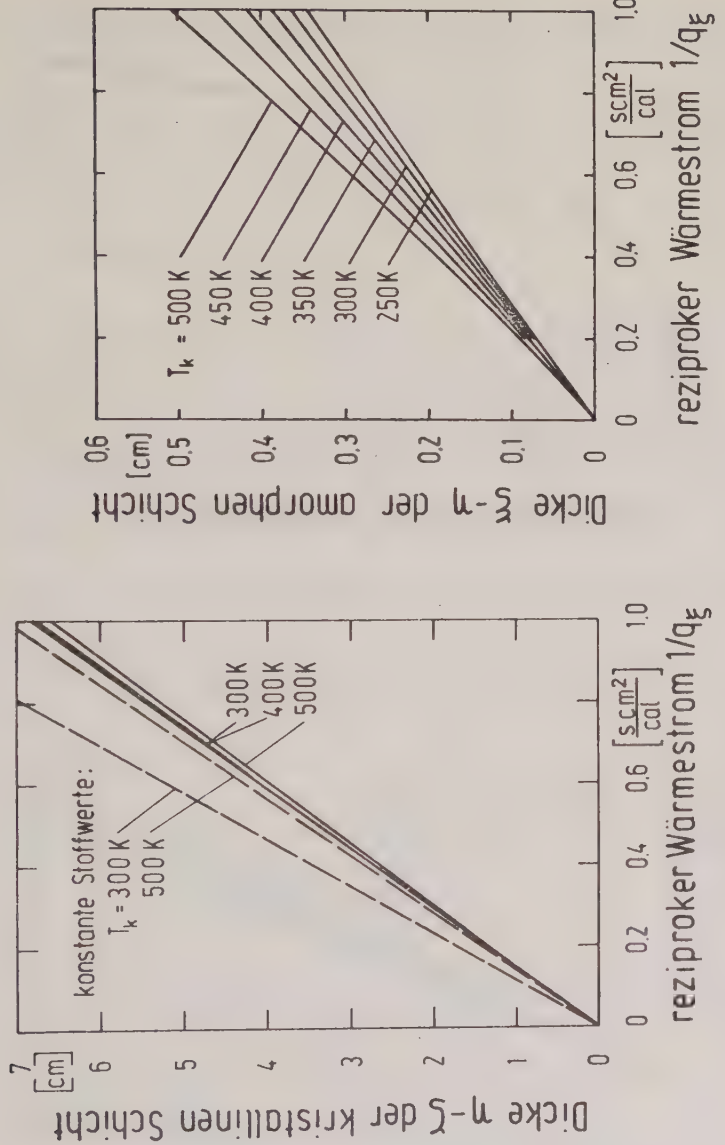


Bild 24: Dicke der kristallinen und der amorphen Schicht bei quasistationärer Ablation. Unterbrochene Kurven: analytische Lösung für konstante Stoffwerte.

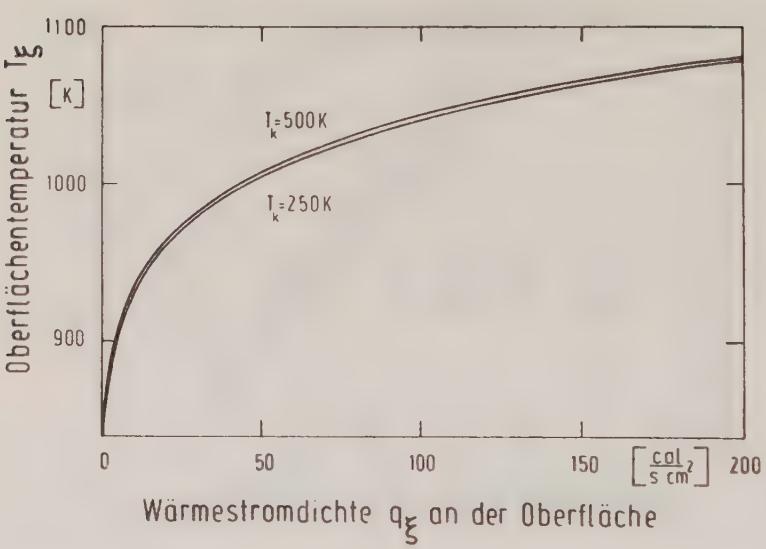


Bild 25: Die Temperatur der Oberfläche bei quasistationärer Ablation

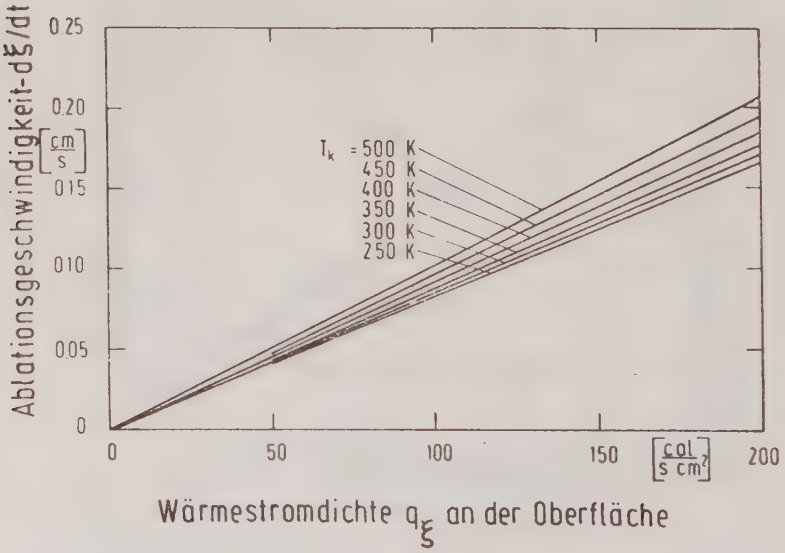


Bild 26: Die Ablationsgeschwindigkeit bei quasistationärer Ablation

tionskinetischen Ansatz für die Depolymerisation zu erwarten, zeigt die Oberflächentemperatur einen logarithmischen Verlauf mit dem Wärmestrom q_ξ; die Ablationsgeschwindigkeit nimmt linear mit dem Wärmestrom zu und die Schichtdicken nehmen nach einer hyperbolischen Funktion ab. Aus der Ablationsgeschwindigkeit folgt die Ablationsrate unmittelbar mit der nur für die quasistationäre Ablation gültigen Beziehung

$$\dot{m} = \rho(T_k)\,(-\frac{d\xi}{dt}) \quad . \tag{7.4}$$

Der unterbrochen eingezeichnete Verlauf der Schichtdicke η-ζ in Bild 24 ergibt sich aus der analytischen Lösung der Energiebilanz (4.41) für konstante Stoffwerte mit $\Lambda_1 = \rho_1 = \Omega_1 = 1$ (Abschn. 11.1 C), und zwar aus Gl.(11.12), wenn man für die Ablationsgeschwindigkeit $d\xi/dt$ die numerische Lösung (Bild 26) einsetzt. Die Vereinfachung konstanter Stoffwerte kann, wie man sieht, zu einem Fehler in der Schichtdicke von über 25 % führen.

7.4 Quasistationäre Berechnung instationärer Vorgänge

In Bild 19, das den zeitlichen Verlauf der Ablationsrate für verschiedene Ausgangsschichtdicken bei konstanter Beheizung der Oberfläche zeigt, ist zu erkennen, daß sich für große Schichtdicken x_o der instationäre Anfangsverlauf und der Endverlauf der Ablationsrate unter Einfluß der Wand (Abknicken der Kurve) nicht mehr ändern. Eine Vergrößerung der Ausgangsschichtdicke verlängert nur den dazwischen liegenden Zeitabschnitt der quasistationären Ablation, der durch einen konstanten Wert der Ablationsrate charakterisiert ist. Es ist daher zweckmäßig, für große Ausgangsschichtdicken die instationären Zeitabschnitte zu vernachlässigen und den ganzen Prozeß als quasistationär zu berechnen.

Um ohne instationäre Rechnung abschätzen zu können, welcher Fehler mit einer quasistationären Berechnung verbunden ist, muß man wissen, in welchem Bereich der Einflußgrößen k', T_k, x_o und q_ξ überhaupt der Grenzfall quasistationärer Ablation erreicht wird. Der Wärmedurchgangskoeffizient k' der Wand kann darauf keinen Einfluß haben, da er für die Lösung erst im dritten Zeitabschnitt der Ablation unter Wand-

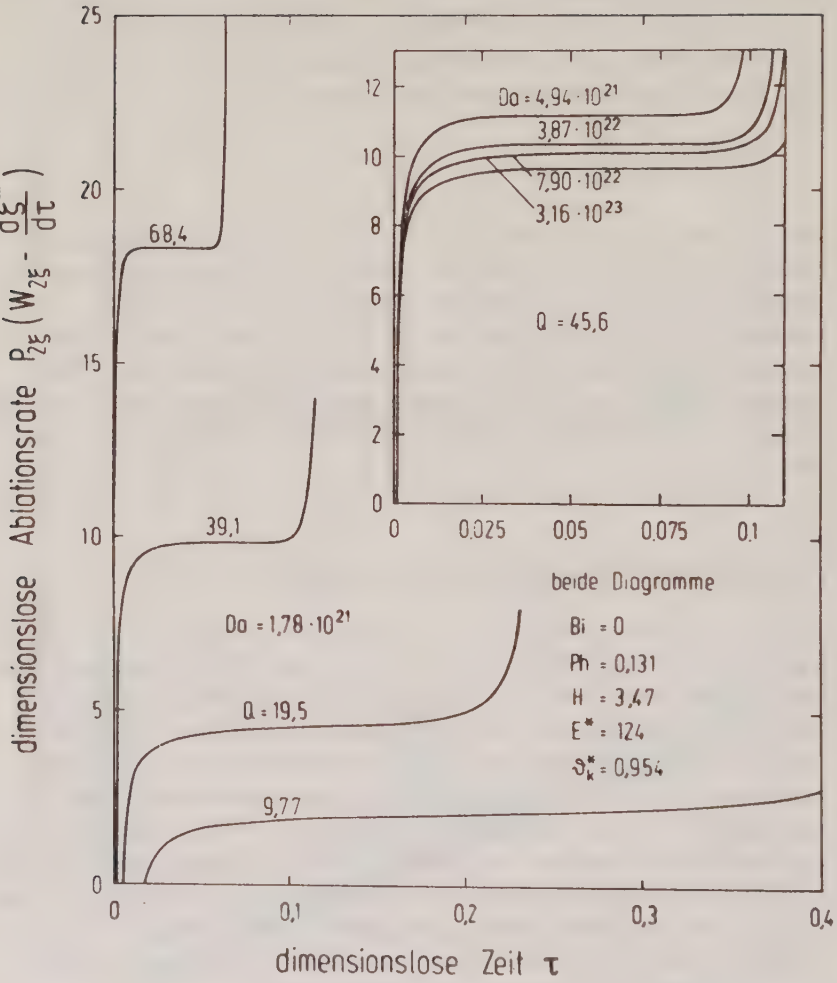


Bild 27: Einfluß der Damköhler-Zahl und des dimensionslosen Wärmestromes auf instationären Anlauf und quasistationäre Ablation bei konstantem Wärmestrom an der Oberfläche

einfluß maßgebend ist. Von der beiden Größen x_o und q_ζ hängen nur die Damköhler-Zahl Da, der dimensionslose Wärmestrom Q und die Biot-Zahl Bi ab. Die Biot-Zahl beeinflußt jedoch ebenfalls nur den dritten Zeitabschnitt.

Der Einfluß der beiden verbleibenden Kennzahlen Da und Q ist aus Bild 27 ersichtlich, in dem in dimensionsloser Form die Ablationsrate über der Zeit aufgetragen ist. Bei kleinen Werten von Q gehen der instationäre Anfangs- und Endverlauf direkt ineinander über, bei großen Werten existiert dazwischen ein ausgeprägter Zeitabschnitt quasistationärer Ablation, was an der konstanten Ablationsrate sichtbar ist. Veränderungen der Damköhler-Zahl (im eingeblendeten Diagramm) beeinflussen dagegen nicht das Verhältnis von der Dauer des instationären zur Dauer des quasistationären Abschnittes.

Die vier Kennzahlen H, Ph E^*, $\theta_k{}^*$, auf die nocht nicht eingegangen wurde, hängen nur von der Ausgangstemperatur T_k der Schicht ab. Bei Veränderung der Ausgangstemperatur erhält man qualitativ das gleiche Ergebnis wie bei Änderung der Damköhler-Zahl.

Der dimensionslose Wärmestrom Q, der das Produkt aus Ausgangsschichtdicke x_o und Wärmestrom q_ζ enthält, ist also die für die Frage, ob sich der Grenzfall quasistationärer Ablation ergibt, entscheidende Kennzahl. Sie muß in diesem Fall oberhalb einer Grenze von etwa 40 liegen. Nur wenn diese Grenze deutlich überschritten ist, kann man die instationären Zeitabschnitte bei einer Berechnung vernachlässigen.

7.5 Kopplung der quasistationären Berechnung mit einer Grenzschichtrechnung

Die Vorgänge in der Ablationsschicht und in der Anströmung beeinflussen sich gegenseitig. Die Strömung beeinflußt nur über den Wärmestrom q_ζ an der Oberfläche den Ablationsvorgang in der Schicht, während die Ablationsschicht durch die Ablationsrate $\dot{m}$ und die Temperatur T_ζ der Oberfläche auf die Strömung, und zwar zunächst auf die Grenzschicht, zurückwirkt. Eine Berechnung beider Bereiche muß bei instationärer Ablation deshalb simultan durchgeführt werden.

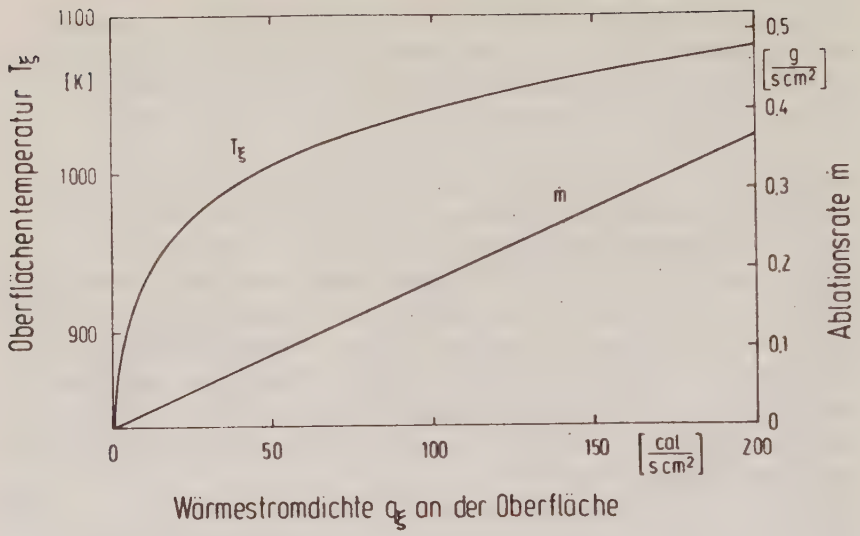


Bild 28: Oberflächentemperatur und Ablationsrate bei quasistationärer Ablation (T_k = 293 K)

Wenn man jedoch den Wärme- und Stofftransport in der Ablationsschicht als quasistationär behandeln kann, ist eine wesentliche Vereinfachung der Rechnung möglich. Wie in Abschn. 7.3 erläutert wurde, hängen bei quasistationärer Ablation die Ablationsrate $\dot{m}$ und die Oberflächentemperatur T_ξ nur vom Wärmestrom q_ξ und der Ausgangstemperatur T_k der Ablationsschicht ab. Sind daher die Funktionen $\dot{m}(q_\xi, T_k)$ und $T_\xi(q_\xi, T_k)$ bekannt, so ist keine erneute Berechnung der Vorgänge in der Ablationsschicht erforderlich, sondern die Lösung $\dot{m}(q_\xi, T_k)$ und $T_\xi(q_\xi, T_k)$, die den Bildern 25 und 26 entnommen werden kann (unter Gebrauch der Beziehung $\dot{m} = \rho(T_k)(-d\xi/dt)$), wird direkt in die Grenzschichtrechnung eingesetzt.

Dafür ist es zweckmäßig, die Lösung durch Korrelationen zu approximieren. Für Raumtemperatur als Ausgangstemperatur der Ablationsschicht (T_k = 293 K) wird die numerische Lösung im Bereich $1 \leq q_\xi \leq 200$ cal/s cm^2 durch die Korrelation für die Ablationsrate in g/s cm^2

$$\dot{m} = \sum_{n=0}^{3} a_n \, q_\xi^{\,n} \qquad \text{mit} \qquad \begin{aligned} a_0 &= 0{,}254014 \cdot 10^{-4} \\ a_1 &= 0{,}179456 \cdot 10^{-2} \\ a_2 &= 0{,}281219 \cdot 10^{-6} \\ a_3 &= -0{,}32461 \cdot 10^{-9} \end{aligned} \tag{7.5}$$

mit einem maximalen Fehler von 0,2 % und durch die Korrelation für die Temperatur der Oberfläche in K

$$T_\xi = \sum_{n=0}^{2} a_n \, \ln^n q_\xi \qquad \text{mit} \qquad \begin{aligned} a_0 &= 0{,}848046 \cdot 10^{3} \\ a_1 &= 0{,}304993 \cdot 10^{2} \\ a_2 &= 0{,}246943 \cdot 10^{1} \end{aligned} \tag{7.6}$$

mit einem maximalen Fehler von 0,02 % wiedergegeben. Beide Funktionen sind in Bild 28 graphisch dargestellt. Da die Abhängigkeit von der Ausgangstemperatur T_k wesentlich schwächer ist als vom Wärmestrom q_ξ (vgl. Bild 25 und 26), können die Korrelationen auch in der Nähe von T_k = 293 K verwendet werden.

8. Beispiel: Ablationsschutz eines Wiedereintrittskörpers

Im Abschn. 7. wurden instationäre Ablationsvorgänge bei konstantem Wärmestrom q_ξ an der Oberfläche untersucht. An einem Beispiel aus der Raumfahrttechnik wird nun das Verhalten einer PTFE-Ablationsschicht bei zeitabhängigem Wärmestrom gezeigt. Der Wärmestrom ist in diesem Fall nicht nur eine Funktion der Anströmung, deren zeitliche Änderung vorgegeben ist, sondern auch der Ablationsrate und der Oberflächentemperatur, die von dem instationären Ablauf des Wärme- und Stofftransportes in der Ablationsschicht abhängen. Es liegt also eine gegenseitige Beeinflussung der Strömung und der Ablationsschicht vor.

Der Ablationsverlauf einer PTFE-Schicht, die für einen Satelliten als Wärmeschutz beim Wiedereintritt in die Erdatmosphäre verwendet wird, wurde am Staupunkt der Anströmung untersucht.

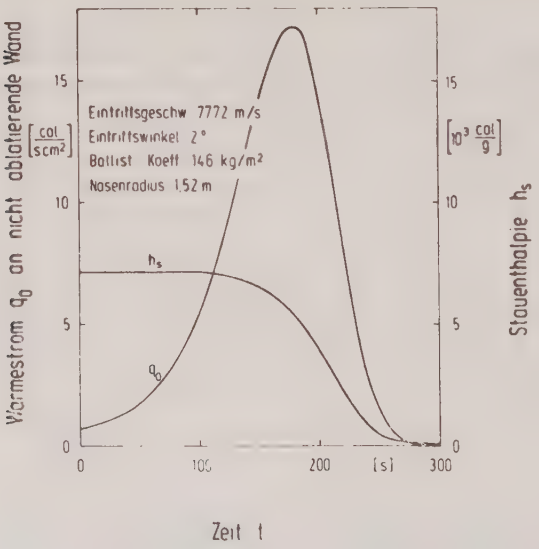


Bild 29: Wiedereintritt eines Satelliten: Eingabedaten

Für die in Bild 29 angegebenen Werte der Eintrittsgeschwindigkeit, des Eintrittswinkels, des ballistischen Koeffizienten und des Nasenradius ergibt sich der dargestellte Verlauf der Stauenthalpie h_s und des Wärmestromes q_o an eine nicht ablatierende Oberfläche mit der Zeit [47]. Der Wärmestrom $q_\xi(t)$ an die ablatierende Oberfläche, der für das Gleichungssystem (4.1), (4.19) bis (4.35) als bekannt vorausgesetzt wird, ergibt sich mit $q_o(t)$ und $h_s(t)$ nach Bild 29 aus der Korrelation (6.1), die nach Ablationsmessungen an PTFE-Proben in einer hypersonischen Luft-Staupunkt-Anströmung aufgestellt wurde und in Bild 5 mit Meßwerten verglichen wird. Die in die Gl.(6.1) eingehende Enthalpie h_w der Luft bei der Temperatur der Oberfläche wurde einer Tabelle [57] entnommen.

Für eine Ausgangsschichtdicke x_o = 1,4 cm und eine anfängliche Temperatur der Schicht von 250 K sind in Bild 30 die Ablationsrate $\dot{m}$, sowie die Koordinaten der Phasengrenze η und der Oberfläche ξ über der Zeit aufgetragen. Die Rückseite der Ablationsschicht wurde als adiabat angenommen ($k' = 0$)

Der Verlauf der Ablationsrate gleicht erwartungsgemäß dem Verlauf des vorgegebenen Wärmestromes q_o. Das Maximum tritt 10 s später auf. Diese Verzögerung entsteht zum einen aus einer durch die Wärmeleitung bedingten Trägheit, denn die Depolymerisation läuft in einer Schicht endlicher Dicke unter der Oberfläche ab, in die die zugeführte Wärme erst hineintransportiert werden muß. Zum anderen entsteht sie durch die Abnahme der Stauenthalpie, die über den Einblasparameter B zu einem Anstieg des Wärmestromes q_ξ (vgl. Gl.(6.1) und Bild 5) und dadurch zu einem Anwachsen der Ablationsrate führt, solange sich der Wärmestrom q_o beim Durchlaufen des Maximums nicht stark ändert.

Der zeitliche Verlauf der Phasengrenze η und der Oberfläche ξ zeigt die Entstehung der amorphen Schicht, die anfängliche thermische Ausdehnung und die darauf folgende starke Zunahme der Ablationsgeschwindigkeit $d\xi/dt$ infolge des Anstiegs des Wärmestromes q_o. Die zuerst zunehmende Dicke $\xi-\eta$ der amorphen Schicht nimmt bei Anwachsen des Wärmestromes wieder ab; das zeigt, daß das Temperaturprofil steiler wird und die Eindringtiefe abnimmt. Am Ende des Vorganges sinkt die Oberflächentemperatur so stark ab, daß die

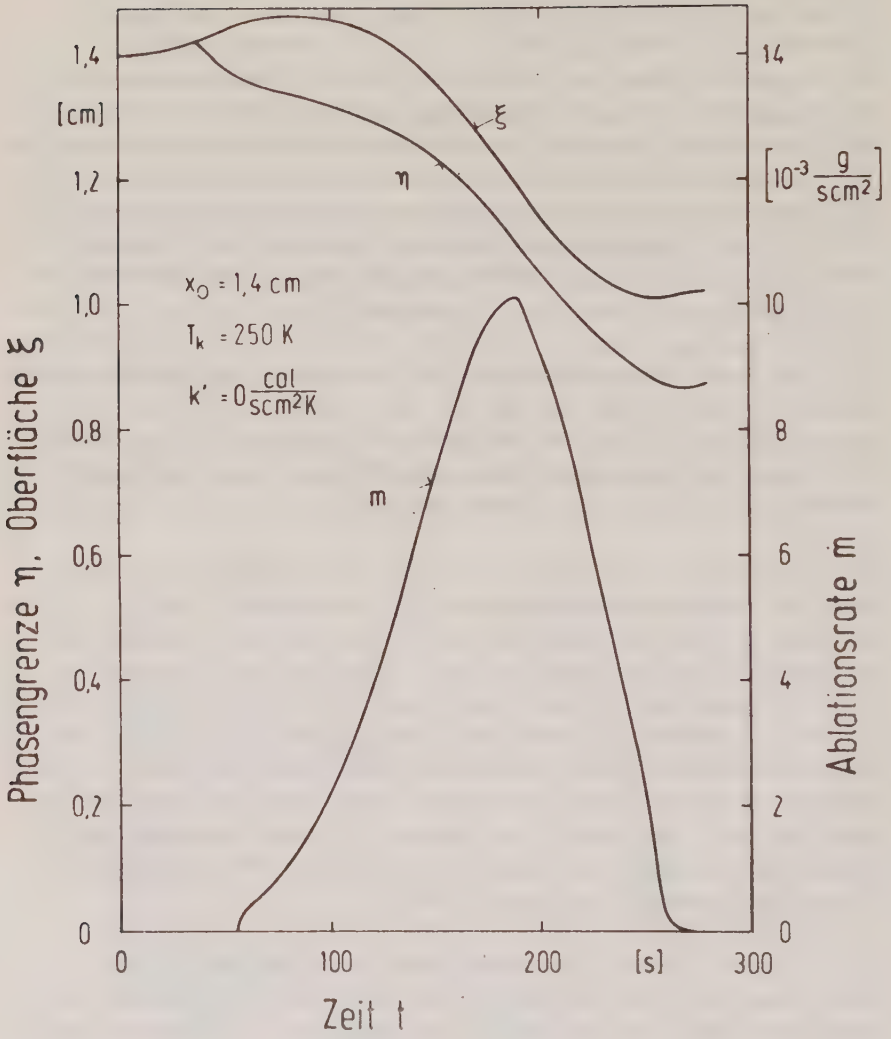


Bild 30: Wiedereintritt eines Satelliten: Ergebnisse

Depolymerisation zum Stillstand kommt und die Schichtdicke ξ durch die weitere Erwärmung der Schicht wieder zunimmt. Am Ende der Rechnung ist die Temperatur auf der Rückseite der Schicht vom Anfangswert $T(x=0, t=0) = 250$ K auf $T(x=0, t=280\ s) = 335$ K angestiegen und die Schicht ist zu 30% der Ausgangsdicke ablatiert. Die Ausgangsschichtdicke kann verkleinert werden, wenn unter der Ablationsschicht eine Isolierung vorgesehen wird, die aus wesentlich leichterem Material als PTFE sein kann.

Die Ablationsschicht erfüllt damit die Aufgabe, die Temperatur des äußeren Materials eines Wiedereintrittskörpers zu begrenzen und gleichzeitig den ins Innere gehenden Wärmestrom minimal zu halten, um eine stärkere Erwärmung der inneren Bauteile zu vermeiden. Die dargestellte Berechnung des Ablationsverlaufes ermöglicht die Wahl der richtigen Ausgangsschichtdicke zu einer zulässigen Erwärmung des Raumflugkörpers.

9. Zusammenfassung

Zur Berechnung des Wärme- und Stofftransports in Ablationsschichten ist es erforderlich, ein physikalisches Modell für die einzelnen als Ablatoren verwendeten Werkstoffe oder für Werkstoffgruppen aufzustellen, das spezielle Mechanismen erfaßt, um so zu einer mathematischen Formulierung des Ablationsvorganges zu kommen.

Für Polytetrafluoräthylen (PTFE) werden Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften und Messungen der reaktionskinetischen Daten sowie der Produktzusammensetzung bei der Pyrolyse ausgewertet und daraus ein Modell für die instationäre, eindimensionale Ablation einer PTFE-Schicht entworfen. Dieses Modell beschreibt den Wärme- und Stofftransport in einer PTFE-Schicht mit einer anfänglich konstanten Ausgangstemperatur, die durch einen zeitabhängigen Wärmestrom an der Oberfläche beheizt wird. Der bei 600 K auftretende Phasenübergang von der kristallinen zur amorphen Erscheinungsform wird durch eine innere Phasengrenze berücksichtigt. Die in der amorphen Schicht ablaufende Depolymerisation, die durch Wärmeabsorption den Temperaturverlauf beeinflußt, wird als Reaktion erster Ordnung berechnet. Außer der Temperatur wird daher auch der Massenanteil des unzersetzten Polymers in der amorphen Schicht als Funktion des Ortes und der Zeit bestimmt. Dabei wird auch die thermische Ausdehnung des Materials wegen der stark temperaturabhängigen Dichte beachtet. Im Inneren wird als Depolymerisationsprodukt reines Monomer angenommen, an der Oberfläche wird dagegen auch die Bildung höhermolekularer Produkte berücksichtigt.

Die Strömung, aus der die Ablationsschicht beheizt wird, wird im Modell nicht betrachtet. Die Bilanzgleichungen, die das Modell liefert, bilden ein System gekoppelter partieller und gewöhnlicher Differentialgleichungen, das mit einem Differenzenverfahren gelöst wird.

Das Modell wird überprüft durch Vergleich mit Meßwerten aus Ablationsversuchen im Plasmakanal. Gemessene instationäre Temperaturverteilungen in der Ablationsschicht stimmen mit den berechneten bei unterschiedlichen Werten des zugeführten Wärmestroms sehr

gut überein. Durch die Rechnung werden ebenfalls Messungen der Ablationsrate und der Temperatur an der Oberfläche innerhalb der Streuung der Meßwerte wiedergegeben. Das Modell wird damit durch Messungen vollkommen bestätigt.

Wird einer hinreichend dicken Schicht gleichförmiger Ausgangstemperatur ein zeitlich konstanter Wärmestrom zugeführt, so nehmen die Dicke der erwärmten Schicht unter der Oberfläche und die Ablationsgeschwindigkeit in einem instationären Anlaufvorgang monoton zu und streben dann asymptotisch gegen einen Grenzwert. Dabei nimmt die Temperaturverteilung eine konstante Form an und verschiebt sich mit Ablationsgeschwindigkeit in den Körper hinein (Grenzfall quasistationärer Ablation). Dieser Grenzfall wird erreicht, wenn für die dimensionslose Wärmestromdichte etwa $Q \geq 40$ gilt. Liegt ihr Wert deutlich darüber, so können die beiden Zeitabschnitte des instationären Anlaufes und der Ablation unter Wandeinfluß am Ende des Ablationsprozesses vernachlässigt und der ganze Ablationsvorgang mit einem durch Streichen der zeitabhängigen Terme wesentlich vereinfachten Gleichungssystem als quasistationär berechnet werden. Die Lösung für quasistationäre Ablation kann aus Diagrammen entnommen werden.

Am Ende des Ablationsprozesses beeinflußt die Kühlung der Wand den Ablationsverlauf. Bei adiabater Wand wird die Ablation beschleunigt, bei starker Kühlung kommt sie zum Stillstand. Die Schichtdicke erreicht dabei einen Endwert; zugeführter Heizstrom und abgeführter Kühlstrom sind gleich (Grenzfall stationärer Wärmeleitung).

Die Grenzschicht der Anströmung wird durch die Ablationsrate und die Oberflächentemperatur von der Ablationsschicht beeinflußt. Für quasistationäre Ablation kann man beide Größen aus Diagrammen entnehmen. Außerdem werden Korrelationen der Ablationsrate und der Oberflächentemperatur mit dem Oberflächenwärmestrom angegeben, die in einer Grenzschichtrechnung ohne erneute Berechnung der Ablationsschicht verwendet werden können.

Ein Beispiel aus der Raumfahrttechnik erläutert den Ablationsablauf einer PTFE-Schicht, die zum Schutz eines Satelliten beim Wiedereintritt in die Erdatmosphäre eingesetzt wird.

10. Literaturverzeichnis

[1] Hanford, W.E., R.M. Joyce:
Polytetrafluoroethylene; J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), Oct., S. 2082/85

[2] Pierce, R.H.H., E.S. Clark:
Crystal Structure of Polytetrafluoroethylene; Amer. Chem. Soc. Meeting, Sept. 17, 1956

[3] Wentink, T.:
High Temperature Behavior of Teflon; AVCO, Res. Lab., AFBMD-TN-59-15 Research Report 55, July 1959

[4] Martin, G.M., R.K. Eby:
Effect of Low Pressures on the Room Temperature Transitions of Polytetrafluoroethylene; J. Res. N.B.S., 72 A (1968), 5, S. 467/470

[5] Quinn, F.A., D.E. Roberts, R.N. Work:
Volume-Temperature Relationships for the Room Temperature Transition in Teflon; . Appl. Phys., 22(1951), S. 1085/86

[6] Douglas, T.B., A.W. Harman:
Relative Enthalpy of Polytetrafluoroethylene; J. Res. N.B.S., 69 A (1965), 2, S. 149/157

[7] McGeer, P.L., H.C. Duus:
Effect of Pressure on the Melting Point of Teflon Tetrafluoroethylene Resin; J. Chem. Phys., 20(1952), S. 1813/14

[8] Madorsky, S.L., V.E. Hart, S. Straus, V.A. Sedlak:
Thermal Degradation of Tetrafluoroethylene and Hydrofluoroethylene Polymers in a Vacuum; J. Res. N.B.S., 51(1953), 6, S. 327/333

[9] Wall, L.A., J.D. Michaelsen:
Thermal Decomposition of Polytetrafluoroethylene in Various Gaseous Atmospheres; J. Res. N.B.S. 56/1956), 1, S. 27/34

[10] Siegle, J.C., L.T. Muus:
Pyrolysis of Polytetrafluoroethylene; Paper presented at the 130 th Meeting of the Amer. Chem. Soc., Atlantic City, N.J., 17 Sept. 1956

[11] Michaelsen, J.D., L.A. Wall:
Further Studies on the Pyrolysis of Polytetrafluoroethylene in the Presence of Various Gases; J. Res. N.B.S. 58(1957), 6, S. 327/331

[12] Friedman, H.L.:
The Mechanism of Polytetrafluoroethylene Pyrolysis; Paper presented at 136 th Am. Chem. Soc. Meeting, Sept. 1959 und General Electric Co. M.S.V.D., TIS No. R 59 SD 385, June 19, 1959

[13] Siegle, J.C., L.T. Muus, T. Lin, H.A. Larsen:
The Molecular Structure of Perfluorocarbon Polymers. II. Pyrolysis of Polytetrafluoroethylene; J. Polymer Sci., A2(1964), S. 391/404

[14] Jellinek, H.H.G., H. Kachi:
Thermal Degradation of Polytetrafluoroethylene in a Closed System. Effect of the Nature of Surface of the Reaction Vessel Wall; Polymer Eng. Sci, 5(1965), S. 200/203

[15] Florin, R.E., M.S. Parker, L.A. Wall:
The Mechanism of the Depolymerization of Polytetrafluoroethylene with Pyrolytic and Radiolytic Initiation;J. Res. N.B.S., 70 A(1966), 2, S. 115/131

[16] Errede, L.A.:
The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons; J. Org. Chem., 27(1962), S. 3425/30

[17] Florin, R.E., L.A. Wall, D.W. Brown, L.A. Hymo, J.D. Michaelsen:
Factors Affecting the Thermal Stability of Polytetrafluoroethylene; J. Res. N.B.S., 53(1954), 2, S. 121/130

[18] Doyle, C.D.:
Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data; J. Appl. Polymer Sci., 5(1961), 15, S. 285/292

[19] Cox, J.M., B.A. Wright, W.W. Wright:
Thermal Degradation of Fluorine-Containing Polymers. Part I. Degradation in Vacuum; J. Appl. Polymer Sci., 8(1964), S. 2935/50

[20] Cox, J.M., B.A. Wright, W.W. Wright:
Thermal Degradation of Fluorine-Containing Polymers, Part II. Degradation in Oxygen; J. Appl. Polymer Sci., 8(1964), S. 2951/61

[21] Anderson, H.C.:
Pyrolysis of Polytetrafluoroethylene: A First Order Reaction; Makromol. Chem., 51(1962), S. 233/235

[22] Reich, L., H.T. Lee, D.W. Levi:
Note on the Thermal Degradation of Teflon; J. Polymer Sci., B1(1963), S. 535/538

[23] Jellinek, H.H.G., H. Kachi:
Thermal Degradation of Polytetrafluoroethylene in a Closed System; Makromol. Chem. 85(1965), S. 1/5

[24] Wright, W.W.: Fluorocarbon Polymers; in:
Robert Conley (ed.): Thermal Stability of Polymers, S. 287/345; Vol. I, Marcel Dekker Inc., New York, 1970

[25] Carroll, B., E.P. Manche:
Kinetic Parameters from Temperature-Programmed Reactions: The Pyrolysis of Polytetrafluoroethylene; J. Appl. Polymer Sci., 9(1965), S. 1895/1903

[26] Madorsky, S.L., S. Straus:
Note on the Thermal Degradation of Polytetrafluoroethylene as a First-Order Reaction; J. Res. N.B.S., 64A(1960), 6, S. 513/514

[27] Wright, W.W.:
Thermal Degradation of Fluorine-Containing Polymers, Polyphenylene Oxides and Polyphenylenes; Soc. Chem. Ind.(S.C.I.) Monograph 13(1961), S. 248/269

[28] Settlage, P.H., J.C. Siegle:
Behavior of "Teflon" Fluorocarbon Resins at Elevated Temperatures; Planetary and Space Sci., 3(1961), S. 73/81

[29] Straus, S., S.L. Madorsky: Pyrolysis of Some Polyvinyl Polymers at Temperatures up to 1,200° C; J. Res. N.B.S., 66A(1962), 5, S. 401/406

[30] Lewis, E.E., M.A. Naylor:
Pyrolysis of Polytetrafluoroethylene; J. Amer. Chem. Soc., 69(1947), S. 1968/70

[31] Myers, H.:
Aerodynamically Heated Surfaces; Aero/Space Engineering, Febr. 1960, S. 34/38

[32] Kupel, R.E., M. Nolan, R.G. Keenan, M. Hite, L.D. Scheel:
Mass Spectrometric Identification of Decomposition Products of Polytetrafluoroethylene and Polyfluoroethylenepropylene; Anal. Chem., 36(1964), S. 386/389

[33] Churney, K.L., G.T. Armstrong:
The Heat of Combustion of Beryllium in Fluorine; J. of Res. N.B.S., 73A(1969), 3, S. 281/297

[34] Landolt, Börnstein:
Zahlenwerte und Funktionen, II. Band, 4. Teil: Kalorische Zustandsgrößen; Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961

[35] Hurwicz, H.:
Aerothermochemistry Studies in Ablation; Combustion and Propulsion (5th AGARDOGRAPH Collog.) 1963

[36] Nomura, S.:
Measurements of Heat Transfer Reduction by Ablation at Stagnation Point; Nat. Aerospace Laboratory, Tokyo, Japan NAL-TR-167, 1968, STAR N 69-27557

[37] Luikov, A.V., A.G. Shashkov, F.B. Yurevich:
Polytetrafluoro-Ethylene Ablation in High Temperature Jet of Different Chemical Compositions; Int. J. Heat Mass Transfer, 12(1969), S. 635/643

[38] Schultz, A.W., A.K. Wong:
Thermal Conductivity of Teflon, Kel F and Duroid 5600 at Elevated Temperatures; WAL Report No. TR 397/10, März 1958

[39] Milek, J.T.:
A Survey Report on Tetrafluoroethylene (TFE); Hughes Electronic Information Center, EPIC Report No S-3, Sept. 1964

[40] Nagler, R.G.:
Transient Techniques for Determining the Thermal Conductivity of Homogeneous Polymeric Materials at Elevated Temperatures; J. Appl. Polymer Sci., 9(1965), S. 801/819

[41] Kunststoffe Hoechst, Hostaflon TF;
Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M, März 1970

[42] Loser, J.B., C.E. Moeller, M.B. Thompson:
Thermophysical Properties of Thermal Insulating Materials;
Air Force Materials Labor., Ohio, Techn. Docum. Report
ML-TDR-64-5, 1964

[43] Kirby, R.K.:
Thermal Expansion of Polytetrafluoroethylene (Teflon) from
-190° to + 300° C; J. Res. N.B.S., 57(1956), 2, S. 91/94

[44] Reed, R.P., R.E. Schramm, A.F. Clark:
Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Selected
Polymers; Cryogenics, 13(1973), 2, S. 67/82

[45] Marx, P., M. Dole:
Specific Heat of Synthetic High Polymers, V.A Study of the
Order-Disorder Transition in Polytetrafluoroethylene;
J. Amer. Chem. Soc., 77(1955), S. 4771/74

[46] Furukawa, G.T., R.E. McCoskey, G.J. King:
Colorimetric Properties of Polytetrafluoroethylene (Teflon)
from 0° to 365° K; J. Res. N.B.S., 49(1952), 4, S. 273

[47] Georgiev, S., H. Hidalgo, M.C. Adams:
On Ablation for the Recovery of Satellites; Heat Transfer
and Fluid Mechanics Inst., Stanford University Press, Juni
1959

[48] Diaconis, N.S., J.B. Fanucci, G.W. Sutton:
The Heat Protection Potential of Several Ablation Materials
for Satellite and Ballistic Re-Entry into the Earth's Atmosphere;
General Electric Co., M.S.V.D., TIS No. R 59SD423, Aug. 1959

[49] John, R.R., J. Recesso:
Ablation Characteristics of a Subliming Material Using Arc
Heated Air; ARS J., 29(1959), S. 663/665

[50] Steg, L., H. Lew:
Hypersonic Ablation; Presented at AGARD Hypersonic Conference,
TCEA, Rohde-St. Genese, Belgium, April 3-6, 1962

[51] Newman, R.L.:
A Kinetic Treatment of Ablation; J. of Spacecraft and Rockets,
2(1965), 3, S. 449/452

[52] Freedman, S.I.:
Ablation; in: Developments in Heat Transfer (Ed.: W.M.
Rohsenow); The M.I.T. Press, Massachusetts Institute of
Technology, Cambridge, Massachusetts, 1964, Chapter 5,
S. 87/106

[53] Scala, S.M.:
A Study of Hypersonic Ablation; Proc. of the Xth Int.
Astronautical Congr., London, 1959, Part II., Springer
Verlag 1960

[54] Kemp, N.H.:
Surface Recession Rate of an Ablating Polymer; AIAA J.,
6(1968), 9, S. 1790/91

[55] Nomura, S.:
Measurements of Transient Ablation of Teflon; Nat. Aerospace Laboratory, Tokyo, Japan, NAL-TR-179, 1969, STAR N 70-18331

[56] Clark, B.L.:
A Parametric Study of Transient Ablation of Teflon; J. of Heat Transfer, Nov. 1972, S. 347/354

[57] Baehr, H.D., K. Schwier:
Die thermodynamischen Eigenschaften der Luft; Springer Verlag, Berlin, 1961

[58] Zierep, J.:
Theoretische Gasdynamik 1, Theorie der Strömungen kompressibler Medien; G.Braun, Karlsruhe, 1972

[59] Jischa, M.:
Die Berechnung des senkrechten und schiefen Verdichtungsstoßes bei Berücksichtigung der Gleichgewichtsdissoziation und -ionisation der Luft mit Hilfe analytischer Zustandsgleichungen; Z. Flugwiss., 19(1971), 7, S. 282/290

[60] Fay, J.A., F.R. Riddell:
Theory of Stagnation Point Heat Transfer in Dissociated Air; J. Aeron. Sci., 25(1958), 2, S. 73/85

[61] Rohsenow, W.M., J.P. Hartnett (ed.):
Handbook of Heat Transfer; Section 16: Ablation; McGraw-Hill Book Co., New York, 1973

[62] Wilke, C.R.:
A Viscosity Equation for Gas Mixtures; J. Chem. Phys., 18(1950), 4, S. 517/519

[63] Scala, S.M., C.W. Baulknight:
Transport and Thermodynamic Properties in a Hypersonic Laminar Boundary Layer, Part I: Properties of the Pure Species; ARS J., 29(1959), Jan., S. 39/45

[64] Hiester, N.K., C.F. Clark:
Feasibility of Standard Evaluation Procedures for Ablating Materials; NASA CR-379, 1966

[65] Compton, D.L., W. Winovich, R.M. Wakefield:
NASA TN D-1332, Aug. 1962

[66] Vojvodich, N.S., R.B. Pope;
Proc. 1965 Heat Transfer and Fluid Mechanics Institute, Los Angeles, Calif., S. 114/137

[67] Paul, N.G., F. Falk, L.O. Kauffman:
High Pressure Arc-Jet Ablation Characteristics of Teflon; John Hopkins Univ., Appl. Phys. Lab., Silver Spring, Maryland, Techn. Memor. TG-881, Dec. 1966

[68] U.S. Standard Atmosphere, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., Dec. 1962

[69] Kindler, K.:
unveröffentlicht; DFVLR, Inst. f. angew. Gasdynamik, Köln-Porz, BRD, 1974

[70] Clark, B.L.:
An Experimental and Analytical Investigation of Teflon Ablation Heat Transfer Parameters by the Method of Nonlinear Estimation; Ph. D. Thesis, Cornell University, Ithaca, N.Y., Jan. 1971

[71] Baehr, H.D., H. Hartmann, H.-C. Pohl, H. Schomäcker:
Thermodynamische Funktionen idealer Gase für Temperaturen bis 6000°K; Springer Verlag, Berlin, 1968

[72] Marvin, J.G., R.B. Pope:
Laminar Convective Heating and Ablation in the Mars Atmosphere; AIAA J., 5 (1967), 2, S. 240/248

[73] Ames, W.F.:
Nonlinear Differential Equations in Engineering; Academic Press, New York - London, 1965

[74] Gerlach, G.:
Eindampfen von Schwefelsäure mit Tauchbrennern, Chemie-Ing.-Techn., 42(1970), 7, S. 452/456

[75] VDI-Wärmeatlas:
Berechnungsblätter für den Wärmeübergang; VDI-Verlag, Düsseldorf, 1974

11. Anhang

11.1 Nebenrechnungen

A. Randbedingung (4.43) an der Eindringgrenze ζ^*

Aus der Massenbilanz (4.42) in Schicht 1 folgt unmittelbar

$$W_1 - \frac{d\xi^*}{d\tau} = - \frac{P_1(\theta=0)}{P_1} \frac{d\xi^*}{d\tau} \quad . \tag{11.1}$$

Einsetzen von (11.1) in (4.41) liefert die Energiebilanz

$$P_1\Omega_1 \left(- \frac{P_1(\theta=0)}{P_1} \frac{d\xi^*}{d\tau} \right) (\eta^*-\zeta^*) \frac{\partial\theta}{\partial y_o} = \frac{\partial}{\partial y_o} \left(\Lambda_1 \frac{\partial\theta}{\partial y_o} \right) \quad , \tag{11.2}$$

die in $-\infty \leq y_o \leq 0$ integriert werden kann zu

$$\left[\Lambda_1 \frac{\partial\theta}{\partial y_o}\right]_{y_o=0} - \left[\Lambda_1 \frac{\partial\theta}{\partial y_o}\right]_{y_o=-\infty} = - (\eta^*-\zeta^*) P_1(\theta=0) \frac{d\xi^*}{d\tau} \int_{-\infty}^{0} \Omega_1 \frac{\partial\theta}{\partial y_o} \, dy_o \quad .$$

Mit $\left[\frac{\partial\theta}{\partial y_o}\right]_{y_o=-\infty} = 0$, $\theta(y_o=-\infty) = 0$ und $\theta(y_o=0) = 0{,}01$ folgt daraus

$$\left[\Lambda_1 \frac{\partial\theta}{\partial y_o}\right]_{y_o=0} = - (\eta^*-\zeta^*) P_1(\theta=0) \frac{d\xi^*}{d\tau} \int_{0}^{0{,}01} \Omega_1 \, d\theta \tag{11.3}$$

B. Integration der Energiebilanzen über die gesamte Ablationsschicht bei quasistationärer Ablation

Integration der Energiebilanz (11.2) in $0 \leq y_o \leq 1$ liefert

$$\left[\Lambda_1 \frac{\partial\theta}{\partial y_o}\right]_{y_o=1} - \left[\Lambda_1 \frac{\partial\theta}{\partial y_o}\right]_{y_o=0} = - (\eta^*-\zeta^*) P_1(\theta=0) \frac{d\xi^*}{d\tau} \int_{0}^{1} \Omega_1 \frac{\partial\theta}{\partial y_o} \, dy_o \quad ,$$

woraus mit (11.3), $\theta(y_o=0)=0{,}01$, $\theta(y_o=1)=1$ und $\Lambda_1(y_o=1)=1$ der dimensionslose Wärmeleitstrom in Schicht 1 an der Phasengrenze

$$\frac{1}{\eta^*-\zeta^*}\left[\frac{\partial\theta}{\partial y_o}\right]_{y_o=1} = -P_1(\theta=0)\frac{d\xi^*}{d\tau}\int_o^1 \Omega_1\, d\theta \qquad (11.4)$$

folgt. Die Massenbilanz (11.1) lautet an der Phasengrenze η^*

$$W_{1\eta} - \frac{d\xi^*}{d\tau} = -P_1(\theta=o)\frac{d\xi^*}{d\tau} \qquad (11.5)$$

und wird in die Energiebilanz (4.45) an der Phasengrenze eingesetzt:

$$Ph(\eta^*-\zeta^*)(\xi^*-\eta^*)P_1(\theta=0)\frac{d\xi^*}{d\tau} = (\xi^*-\eta^*)\left[\frac{\partial\theta}{\partial y_o}\right]_{y_o=1} - \Lambda_{2\eta}(\eta^*-\zeta^*)\left[\frac{\partial\theta}{\partial y_2}\right]_{y_2=0}.$$

Mit (11.4) ergibt sich der dimensionslose Wärmestrom in Schicht 2 an der Phasengrenze

$$\frac{1}{\xi^*-\eta^*}\Lambda_{2\eta}\left[\frac{\partial\theta}{\partial y_2}\right]_{y_2=0} = -P_1(\theta=0)\frac{d\xi^*}{d\tau}\left[\int_o^1 \Omega_1\, d\theta + Ph\right] . \qquad (11.6)$$

Aus der Massenbilanz (4.48) in Schicht 2 folgt unmittelbar

$$W_2 - \frac{d\xi^*}{d\tau} = \frac{P_{2\eta}}{P_2}\left(W_{2\eta} - \frac{d\xi^*}{d\tau}\right)$$

und daraus durch Substitution von $W_{2\eta}$ nach (4.46) mit (11.5)

$$W_2 - \frac{d\xi^*}{d\tau} = -\frac{P_1(\theta=0)}{P_2}\frac{d\xi^*}{d\tau} . \qquad (11.7)$$

Einsetzten von (11.7) in (4.49) liefert die partielle Massenbilanz

$$\frac{P_1(\theta=o)}{P_2}\frac{d\xi^*}{d\tau}\frac{\partial c}{\partial y_2} = (\xi^*-\eta^*)\,Da\exp\left(-\frac{E^*}{\theta+\theta_k^*}\right)c. \qquad (11.8)$$

Mit (11.7) und (11.8) ergibt sich aus (4.47) die Energiebilanz

$$\frac{\partial}{\partial y_2}\left(\Lambda_2 \frac{\partial \theta}{\partial y_2}\right) = -\left(\xi^*-\eta^*\right) P_1(\theta=0) \frac{d\xi^*}{d\tau}\left[\Omega_2 \frac{\partial \theta}{\partial y_2} - H \frac{\partial c}{\partial y_2}\right]$$

die in $0 \leq y_2 \leq 1$ integriert werden kann zu

$$\Lambda_{2\xi}\left[\frac{\partial \theta}{\partial y_2}\right]_{y_2=1} - \Lambda_{2\eta}\left[\frac{\partial \theta}{\partial y_2}\right]_{y_2=0} =$$

$$= -\left(\xi^*-\eta^*\right) P_1(\theta=0) \frac{d\xi^*}{d\tau}\left[\int_0^1 \Omega_2 \frac{\partial \theta}{\partial y_2}\, dy_2 - H \int_0^1 \frac{\partial c}{\partial y_2}\, dy_2\right] .$$

Mit (11.6), sowie $\theta(y_2=0)=1$, $\theta(y_2=1)=\theta_\xi$, $c(y_2=0)=1$, $c(y_2=1)=c_{gr}$ folgt daraus der dimensionslose Wärmestrom an der Oberfläche, der nach der Randbedingung (4.52) gleich eins ist

$$\frac{1}{\xi^*-\eta^*} \Lambda_{2\xi}\left[\frac{\partial \theta}{\partial y_2}\right]_{y_2=1} = P_1(\theta=0)\left(-\frac{d\xi^*}{d\tau}\right)\left[\int_0^1 \Omega_1\, d\theta + Ph + \int_1^{\theta_\xi} \Omega_2\, d\theta + (1-c_{gr})H\right] = 1 . \qquad (11.9)$$

Gl.(11.9) lautet in dimensionsbehafteter Form

$$q_\xi = \rho_1(T_k)\left(-\frac{d\xi}{dt}\right)\left[\int_{T_k}^{T_\eta} c_1\, dT + h_\eta + \int_{T_\eta}^{T_\xi} c_2\, dT + (1-c_{gr})\,\Delta h_D\right]. \qquad (11.10)$$

C. Analytische Lösung der Energiebilanz in der kristallinen Schicht 1 bei quasistationärer Ablation für konstante Stoffwerte

Integration der Energiebilanz (11.2) zwischen 0 und y_o liefert

$$\left[\Lambda_1 \frac{\partial \theta}{\partial y_o}\right]_{y_o} - \left[\Lambda_1 \frac{\partial \theta}{\partial y_o}\right]_{y_o=0} = -\left(\eta^*-\zeta^*\right) P_1(\theta=0) \frac{d\xi^*}{d\tau} \int_0^{y_o} \Omega_1 \frac{\partial \theta}{\partial y_o}\, dy_o$$

woraus mit (11.3), $\theta(y_o=0)=0{,}01$ für konstante Stoffwerte

$\Lambda = \Omega = P = 1$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y_o} = - (\eta^* - \zeta^*) \frac{d\xi^*}{d\tau} \theta$$

folgt. Die zweite Integration zwischen y_o und 1 durch Separation der Variablen ergibt mit der Randbedingung $\theta(y_o=1) = 1$

$$\ln \theta = (\eta^* - \zeta^*) \frac{d\xi^*}{d\tau} (1-y_o) \quad . \tag{11.11}$$

Nach der Definition der Eindringgrenze ζ^* gilt $\theta(y_o=0) = 0{,}01$; damit lautet (11.11)

$$\ln 0{,}01 = (\eta^* - \zeta^*) \frac{d\xi^*}{d\tau} \tag{11.12}$$

und Division von (11.11) und (11.12) liefert den Temperaturverlauf in der kristallinen Schicht 1:

$$\theta = 0{,}01^{1-y_o} \quad . \tag{11.13}$$

11.2 Stoffwerte und kinetische Daten für PTFE

$h_\eta = 14$ cal/g $\qquad T_k = 293$ K (wenn nicht anders

$\Delta h_D = 370$ cal/g $\qquad$ angegeben)

$k_o = 3{,}1 \cdot 10^{19}$ 1/s $\qquad T_\eta = 600$ K

$E_A = 75600$ cal/mol $\qquad R = 1{,}9866$ cal/mol K

$$\lambda_1 = [1{,}2 + 1{,}467 \cdot 10^{-2}\ T/K]\ 10^{-4}\ \frac{cal}{cm\ s\ K}$$

$$\lambda_2 = [21{,}04 - 3{,}34 \cdot 10^{-2}\ T/K + 1{,}39 \cdot 10^{-5}\ T^2/K^2]\ 10^{-4}\ \frac{cal}{cm\ s\ K}$$

$$\rho_1 = [2{,}119 + 7{,}92 \cdot 10^{-4}\ T/K - 2{,}105 \cdot 10^{-6}\ T^2/K^2]\ \frac{g}{cm^3}$$

$$\rho_2 = [2{,}07 - 7 \cdot 10^{-4}\ T/K]\ \frac{g}{cm^3}$$

$$c_1 = [0{,}123 + 0{,}3733 \cdot 10^{-3}\ T/K]\ \frac{cal}{g\ K}$$

$$c_2 = [0{,}216 + 0{,}156 \cdot 10^{-3}\ T/K]\ \frac{cal}{g\ K}$$

L E B E N S L A U F

Bernhard Holzknecht, geboren am 8. September 1946 in Hamburg

Schulausbildung:

April 1953 - April 1957	Gemeindeschule St. Antonius, Winterhude, Hamburg
April 1957 - Febr. 1966	Humanistischer Zweig der St.-Ansgar-Schule, Hamburg
	Abitur am 15.2.1966

Militärdienst:

April 1966 - Sept. 1967	Bundesgrenzschutz

Praktische Ausbildung:

Okt. 1967 - März 1968	Norddeutsche Affinerie, Hamburg Gießerei Eyring & Scheelke, Hamburg Maschinenfabrik Christiansen & Meyer, Hamburg Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg, Hamburg

Studium:

April 1968 - Aug. 1972	Technische Universität Berlin -Energie- und Verfahrenstechnik- Diplom: 31. August 1972

Berufliche Tätigkeit:

Okt. 1969 - Mai 1970	Studentischer Mitarbeiter am Lehrstuhl II für Mechanik, TU Berlin
Juli 1970 - Sept. 1972	Tutor am Lehrstuhl II für Thermodynamik, TU Berlin
Seit Oktober 1972	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Thermo- und Fluiddynamik an der Ruhr-Universität Bochum

Bamberger Fotodruck
GmbH & Co. KG.
Schadel & Wehle
86 Bamberg · Hohe-Kreuz-Str. 9b · Telefon: 0951/21617